ORSAY
Série A
N° d'ordre
959

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Michel CLERC

COMPORTEMENT DES ESPECES IONIQUES ET NEUTRES AU COURS DE LEURS PREMIERES COLLISIONS EN PHASE GAZEUSE

Soutenue le 29 mai 1972, devant la Commission d'Examen

MM. MAGAT — Président

DURUP
JOUSSOT-DUBIEN — Examinateurs
SUTTON

ORSAY
Série A
N° d'ordre
959

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Michel CLERC

COMPORTEMENT DES ESPECES IONIQUES ET NEUTRES AU COURS DE LEURS PREMIERES COLLISIONS EN PHASE GAZEUSE

Soutenue le 29 mai 1972, devant la Commission d'Examen

MM. MAGAT — Président

DURUP
JOUSSOT-DUBIEN — Examinateurs
SUTTON

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique(*), il réunit le contenu de sept publications citées en référence.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. MAGAT d'avoir accepté de présider ce jury, et de m'avoir conseillé tout au long de ce travail.

Je prie Messieurs H. HERING ancien Chef du Service de Chimie Physique, J. SUTTON Chef de la Section de Recherche et d'Interaction du Rayonnement et de la Matière, et membre de ce jury, E. ROTH Chef du Département de Recherche et Analyse, de recevoir l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir suivi et encouragé l'évolution de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur DURUP qui a bien voulu faire partie du jury et effectuer une lecture critique du manuscrit.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers Monsieur le Professeur JOUSSOT-DUBIEN, d'une part pour m'avoir permis de participer aux activités de la R.C.P. n° 217, et d'autre part pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur BOTTER pour la lecture critique du manuscrit.

(*) Jusqu'à mai 1971, SERVICE DE CHIMIE PHYSIQUE (DPC), au delà de cette date, SECTION DE RECHERCHE ET D'INTERACTION du RAYONNEMENT et de la MATIERE, DEPARTEMENT DE RECHERCHE et ANALYSE.

Je tiens aussi à remercier ceux, parmi les noms cités en référence dans les publications de cette thèse, qui ont su m'aider et me témoigner leur sympathie, et particulièrement M. SCHMIDT.

Je remercie M. POTIER pour la verrerie et M. BOUFFENIE et son équipe pour la mécanique, car la rapidité d'exécution et la qualité de leur travail et de leurs conseils techniques ont été pour beaucoup dans l'évolution de ce travail.

Une partie de ce travail a été effectué dans le cadre de la R.C.P. n° 217, la collaboration de Mesdames J. HAGEGE-TEMMAN et J. BELLONI et les conseils de Madame C. VERMEIL et de Monsieur le Professeur S. LEACH m'ont été précieux et je les en remercie vivement.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

Chapitre A - Photolyse éclair. Appareillage photolyse de O_2 dans l'ultra-violet sous vide réactions de $O(^1D)$ ... 6

I - DESEXCITATION DE $O(^1D)$ PAR LES GAZ RARES 9

II - REACTION DE $O(^1D)$ AVEC CO_2 21

Chapitre B - Radiolyse éclair des gaz 27

I - APPAREILLAGE 27

II - SPECTRES D'EMISSION 30

III - MESURE DES DURÈES DE VIE RADIATIVE DE $CO_2^+(A\ ^2\pi_u)$, $CO_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+)$, $CH(A\ ^2\Delta)$, $CO(c\ ^1\Sigma^+)$ 38

IV - DESEXCITATIONS RADIATIVES ET NON RADIATIVES DE $O_2^+(b\ ^4\Sigma_g^-)$ 47

V - OBSERVATION RÉSOLUE DANS LE TEMPS DE L'ABSORPTION DES IONS CO_2^+, N_2^+, N_2O^+ 61

VI - OBSERVATION DES SPECTRES D'ABSORPTION DES IONS ET RADICAUX A BASSE PRESSION, IMMEDIATEMENT APRES LA FIN DE LA FLUORESCENCE 75

VII - MECANISMES PRIMAIRES AU COURS DE LA RADIOLYSE IMPULSIONNELLE DE NH_3 80

ANNEXE - EXAMEN DES LIMITES DE LA RADIOLYSE ECLAIR 102

CONCLUSION 109

BIBLIOGRAPHIE 113

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0006

INTRODUCTION

Les progrès de la technologie des décharges électriques à hautes tensions, et de l'électronique impulsionnelle, ont permis à PORTER et NORRISH[1], de créer la photolyse éclair en 1949.

On désigne sous le nom de photolyse éclair, une méthode qui permet l'observation spectrographique résolue dans le temps, des espèces transitoires formées par l'action photochimique d'un éclair puissant et bref.

Depuis, avec des principes semblables, d'autres techniques sont nées, qui associent la spectrographie résolue dans le temps aux ondes de chocs ou à des impulsions de particules ionisantes (électrons, protons).

La radiolyse éclair[2, 3, 4] (R.E.), est une méthode par laquelle les espèces transitoires sont formées dans un milieu (gaz ou liquide) sous l'action d'une brève impulsion d'électrons.

Le terme de "radiolyse", bien que malvenu, puisqu'il s'agit d'électrons ou de protons, est cependant celui consacré par l'usage.

Afin de comprendre les raisons qui ont poussé à faire appel à des techniques impulsionnelles de plus en plus rapides, nous avons réuni, fig. 1, les valeurs les plus caractéristiques données par PLATZMAN[5], des durées de quelques processus primaires et secondaires en phase gazeuse.

Les limites de rapidité des techniques impulsionnelles et des moyens d'observation sont indiquées (fig. 1), dans l'état présent de leur évolution.

Pour ce qui est de la photolyse-éclair (P.E.), la brièveté des éclairs varie malheureusement en raison inverse de l'énergie de la décharge . Des lampes de P.E. ont été construites qui sont capables de dissiper 100 joules en 10^{-6} s, 2500 joules en 10^{-5} s[13], ou 10^4 joules en 4.10^{-5} s[81]. En utilisant des tubes à éclairs avec des électrodes imprégnées de mercure, D'ALESSIO[6] a produit des éclairs aussi courts que 3.10^{-9} s, mais d'une énergie insuffisante pour produire un effet photochimique mesurable.

Les Lasers déclenchés, produisent des éclairs de 0,1 joule en 30.10^{-9} s à 2645 Å, par quadruplement de la longueur d'onde émise par un verre au néodyme, mais ces dispositifs sont encore peu répandus[7].

La nature des espèces formées par P.E., dépend de l'énergie maximum des photons transmis par la paroi qui sépare l'éclair lumineux, de l'enceinte où l'on observe la décomposition photochimique d'une espèce.

La limite pratique de transmission (30%) aux courtes longueurs d'ondes, est de 1600 à 2000 Å pour la silice selon sa pureté, 1050 à 1100 Å pour des cristaux clivés de fluorure de lithium, et 1400 Å pour des fenêtres de fluorure de calcium.

L'énergie maximum des photons, reste donc dans la plupart des cas en dessous de l'énergie d'ionisation des molécules ; ce qui limite la P.E. à l'étude d'espèces électriquement neutres (atomes, radicaux, molécules excitées).

La radiolyse éclair (dite aussi radiolyse pulsée, traduction du nom anglais pulse radiolysis), devrait s'appeler : "excitation impulsionnelle des gaz (ou liquide par des électrons (ou protons) ; nous désignons cette méthode par (R.E.), pour simplifier.

Les premiers travaux de R.E. ont été publiés par McCARTHY[2], HART[3] et DORFMAN[4] et concernaient la phase liquide. Dans notre laboratoire, MEABURN[87][47][48], a obtenu les premiers résultats de R.E. en phase gazeuse.

Si l'on compare la R.E. à la photolyse éclair (P.E.), on constate de nombreux avantages et quelques inconvénients.

Parmi les avantages, il y a la possibilité d'obtenir des impulsions d'excitation de l'ordre de 10^3 fois plus brèves que par P.E., soit en moyenne de quelques nanosecondes. Le second avantage, est la possibilité de créer des ions, en plus des espèces neutres excitées, à la production desquelles la P.E. est limitée.

La figure (1) montre que la rapidité de la R.E. permet d'observer des phénomènes de très courtes durées, tels que : fluorescence, réactions ions-molécules, recombinaisons électrons-ions.

Cependant, dans le cas de la R.E., l'énergie élevée des électrons primaires (0,6 à 2 MeV) et le spectre de désexcitation des électrons secondaires conduit à une grande variété d'états excités, et à une sélectivité d'excitation inférieure à celle qu'autorise la P.E. en employant par exemple des filtres sélecteurs de longueurs d'ondes.

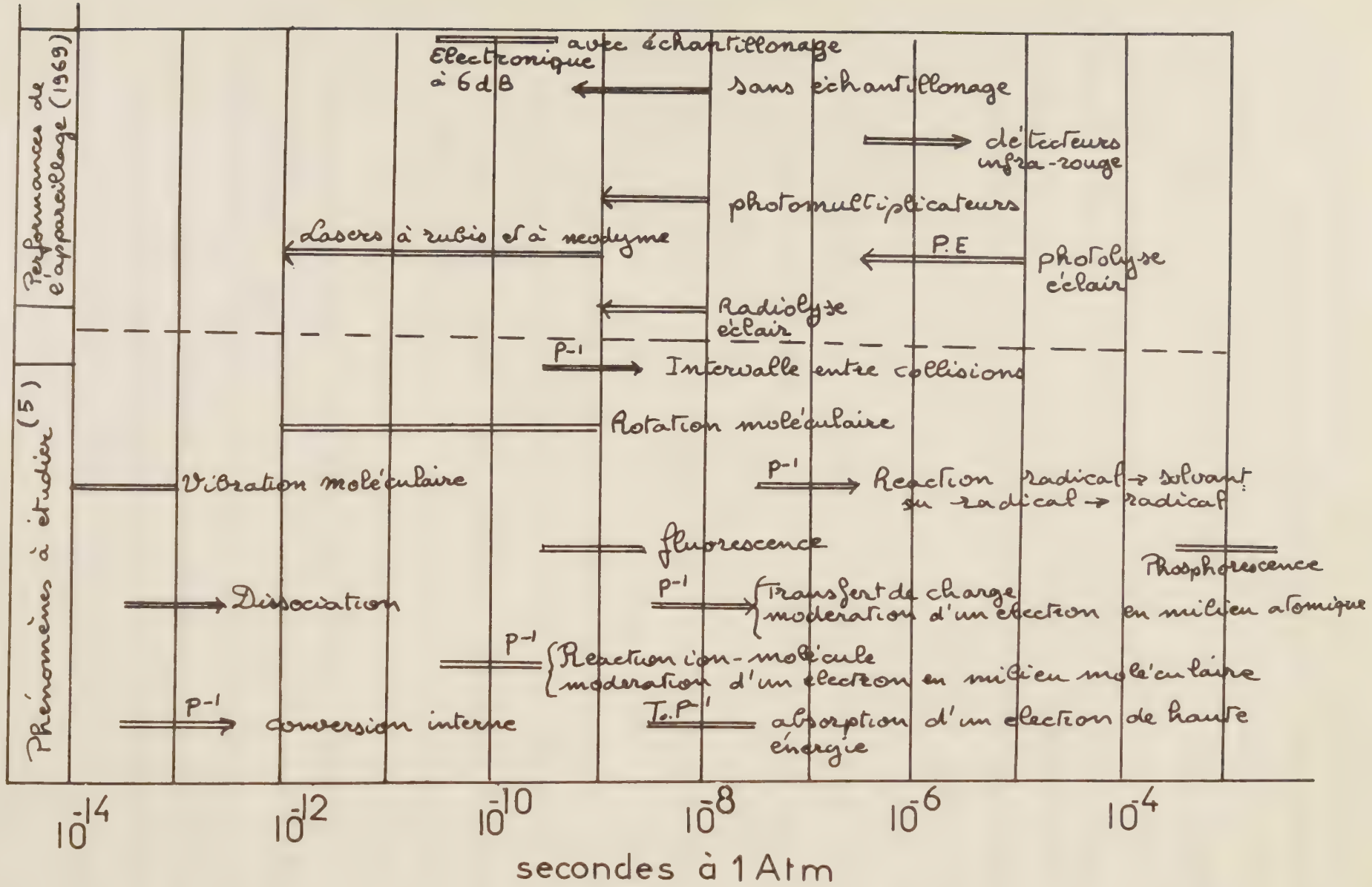


fig 1

(5) valeurs d'après R.L. PLATZMAN

Les électrons sont généralement obtenus, en appliquant une impulsion de haute tension (10^{-1} à 1 mégavolt), aux bornes d'une diode à vide, dont l'anode est constituée par une feuille métallique mince (10^{-2} mm) en titane, béryllium, ou acier inoxydable.

La source de haute tension est constituée, soit par un accélérateur Van de Graaff, soit par un banc de condensateurs chargés en parallèle et déchargés en série par des éclateurs (générateur de MARX).

Nous avons utilisé successivement les deux méthodes (P.E. et R.E.) pour étudier les réactions en phase gazeuse d'espèces ioniques et neutres, dans des gaz di ou tri-atomiques simples.

Chapitre A

PHOTOLYSE DE O_2, DANS L'ULTRA VIOLET SOUS VIDE ; REACTIONS DE $O(^1D)$

- Appareillage.

La longueur d'onde limite de transmission (30%) de LiF est de 1100 ou 1040 Å suivant la pureté des cristaux, l'énergie maximum des photons transmis est donc de l'ordre de 11,3 à 11,8 eV. Nous avons construit[9, 10, 11], deux sortes d'appareils de photolyse éclair dans l'ultraviolet sous vide, le premier[9, 10], permettait l'observation jusqu'ici 1100 Å dans l'ultraviolet, le second[11] dont il sera principalement question dans ce chapitre, utilise 6 sources lumineuses synchronisées et déclenchées par un seul ignitron. Dans cet appareil l'observation est limitée à 1800 Å, mais le parcours optique d'absorption est variable de 1 à 15 m (fig. 2).

Ce deuxième appareil se compose d'une cuve à réflexions multiples construite selon le principe de WHITE[12].

La cuve est éclairée aux travers de six hublots en LiF d'épaisseur égale à 2 mm et de 25 mm de diamètre, comme on peut le voir figure 2.

Six lampes éclairs du modèle dessiné sur la figure 2, sont déclenchées et donnent un éclair lumineux de 5.10^{-6} s à mi-intensité. Les lampes sont montées deux par deux en série, chaque paire étant alimentée par un banc de condensateurs de 1,5 µF.

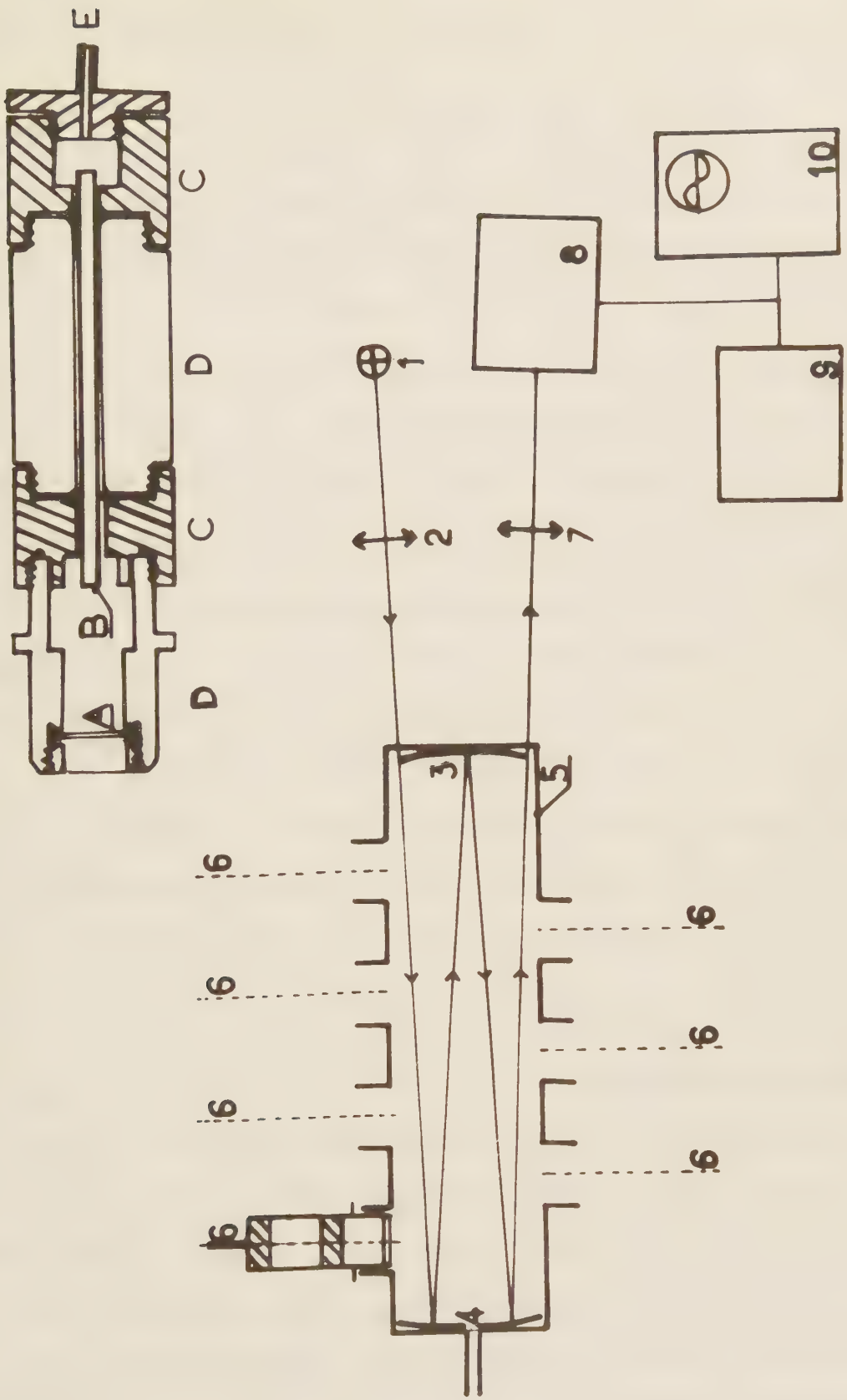


Fig2

L'énergie totale fournie par les 6 lampes est de 600 joules par décharge.

Les décharges électriques ont lieu à l'intérieur de tubes capillaires en silice, de 2 mm de diamètre interne, de manière à obtenir une température du plasma, la plus élevée possible, et une émission lumineuse riche en courtes longueurs d'ondes.

Nous avons constaté que la nature des gaz rares utilisés dans la lampe éclair, ne joue aucun rôle quant à la distribution en longueurs d'ondes de la lumière émise. L'argon n'a été choisi qu'en fonction de l'ordre de grandeur raisonnable de sa pression disruptive.

Tandis que dans d'autres montages de photolyse éclair, l'amorçage de la décharge se fait à l'aide d'éclateurs à air, nous avons préféré utiliser des ignitrons, dont les caractéristiques sont insensibles aux variations des conditions atmosphériques[13].

Comme la figure 2 le montre, les hublots de LiF, ainsi que toutes les autres parties des lampes, sont aisément démontables, afin de nettoyer les pièces des projections de silice provenant de l'érosion du capillaire au cours des décharges.

- Détection de l'ozone formée.

Si l'on photolyse de l'oxygène en présence d'un gaz rare diluant, on mesure la concentration d'ozone formée dans la cuve par variation de la densité optique d'absorption à 2550 Å, en utilisant un monochromateur Bausch et Lomb de 25 cm, un arc au xénon à haute pression de 400 W et un photomultiplicateur : La Radiotechnique 53 U.V.P. Le signal provenant du photomultiplicateur est reçu par un oscillographe et un millivoltmètre enregistreur.

I DESEXCITATION DE L'ATOME D'OXYGENE $O(^1D)$ PAR LES GAZ RARES.

La photolyse de l'oxygène moléculaire dans sa bande d'absorption continue, de 1400 à 1750 Å, conduit à la formation de $O(^1D)$ et $O(^3P)$ à concentrations égales[14], par dissociation de l'état fondamental $O_2(X\ ^3\Sigma_g^-)$, selon la règle de conservation des spins[15] :

$$h\nu + O_2(X\ ^3\Sigma_g^-) \longrightarrow O(^1D) + O(^3P) \qquad (1)$$

$O(^1D)$ désigne le premier état excité de l'atome d'oxygène, situé à 1,98 eV au-dessus de l'état fondamental $O(^3P)$.

En présence d'un gaz diluant inerte M, l'état fondamental $O(^3P)$ conduit à la formation d'ozone par la réaction en collision triple :

$$O(^3P) + O_2(X\ ^3\Sigma_g^-) + M \longrightarrow O_3 + M$$

Simultanément $O(^1D)$ peut être désexcité en $O(^3P)$ par collision avec le gaz inerte M, selon la réaction (2) :

$$O(^1D) + M \longrightarrow O(^3P) + M \qquad (2)$$

S'il y a une désexcitation suffisante de $O(^1D)$, le rendement quantique de formation de O_3, peut atteindre la valeur $\phi(O_3)=2$; par contre, si $O(^1D)$ disparaît soit par réaction avec O_3, soit en atteignant les parois, le rendement quantique $\phi(O_3)$ sera inférieur à 2.

Il est donc possible de mesurer la désexcitation de $O(^1D)$ en comparant les quantités de O_3 formées par l'éclair de photolyse, selon la nature du gaz diluant M.

Les mélanges gazeux sont formés de O_2 (1 torr) et d'une pression partielle variable d'un gaz rare M(Xe, Kr, Ar, Ne).; on ajoute ensuite de l'hélium pour amener la pression totale à 700 torrs, l'hélium a été choisi comme gaz diluant, en raison de son inefficacité dans la désexcitation de $O(^1D)$[18,19] l'effet mesuré est donc celui de la pression partielle du gaz rare M ajouté.

- Schéma cinétique :

$$h\nu + O_2(X\,\Sigma_g^-) \longrightarrow O(^1D) + O(^3P) \qquad (1)$$

Pour simplifier nous écrirons : $O(^1D) \equiv O^*$ et $O(^3P) \equiv O$. L'atome excité O^* singulet est métastable par rapport à l'état fondamental triplet, et possède une énergie d'excitation électronique de 1,98 eV.

O^* peut être désexcité par choc avec un atome de gaz rare M autre que He, ou une molécule O_2, selon les réactions 2 et 3 :

$$O^* + M \longrightarrow O + M \quad (M = Xe, Kr, Ar, Ne) \qquad (2)$$

$$O^* + O_2 \longrightarrow O + O_2^* \qquad (3)$$

et de l'ozone est aussi formé par la réaction 4 :

$$O + O_2 + M' \longrightarrow O_3 + M' \quad (M' = M + He) \qquad (4)$$

La constante de vitesse de la réaction 4 varie peu selon la nature de M', comme KAUFMAN[16] l'a montré :

$$k_{4,(He)} = k_{4,(Ar)} = 4.10^{-34}\ cm^6\ molécule^{-2}\ s^{-1}.$$

$$k_{4,(O_2)} = 6.10^{-34}\ cm^6\ molécule^{-2}\ s^{-1}.$$

Concurremment, O_3 est détruit par la réaction 5 :

$$O^* + O_3 \longrightarrow O_2 + O_{2(v)} \qquad (5)$$

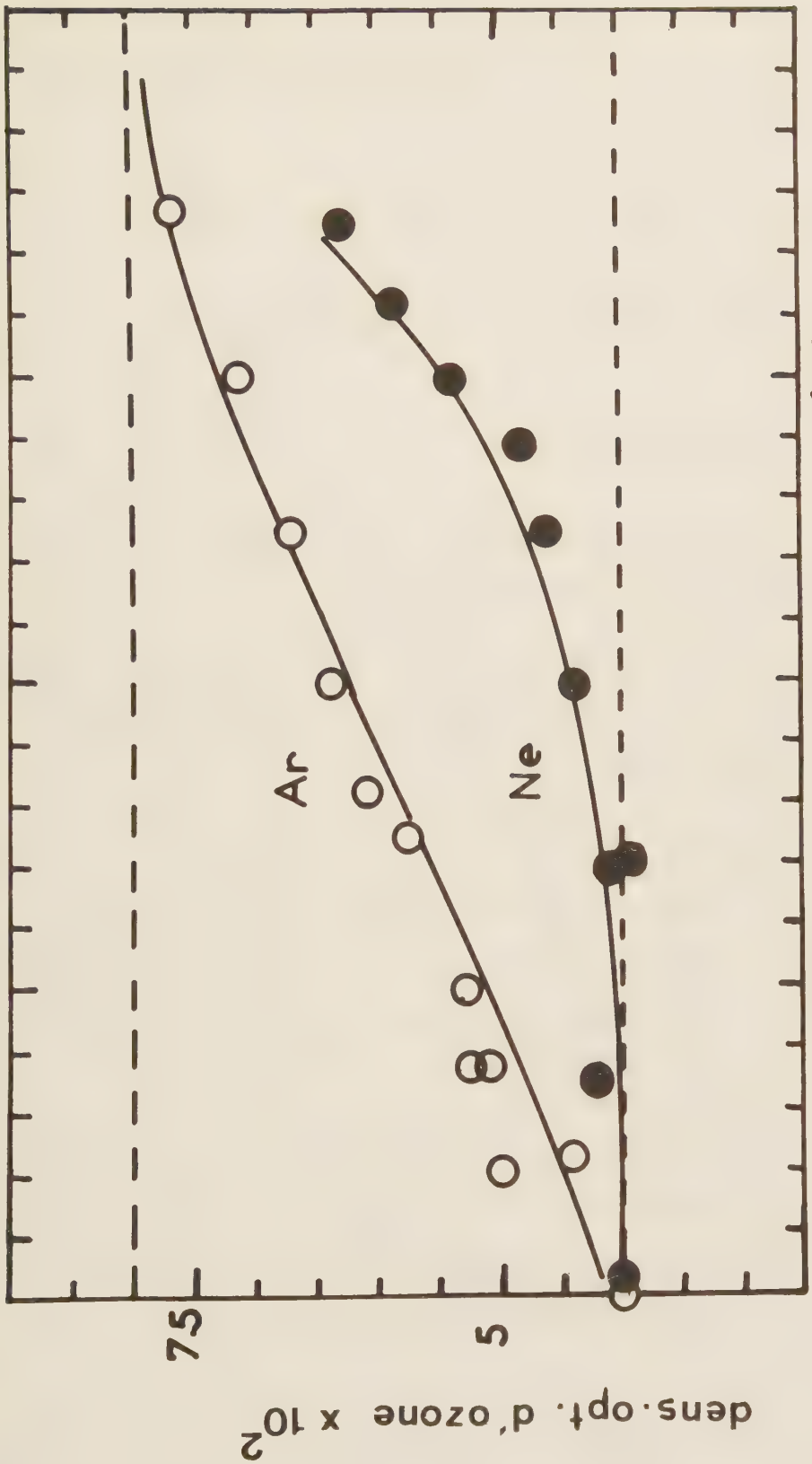

dens. opt. d'ozone x 10^2
75
5
200
400
600
Ar
Ne
Pression partielle de gaz rare torr

fig 3

$O_2^{(v)}$ désignant la molécule $O_2(X\ ^3\Sigma_g^-)$ vibrationnellement excitée[17].

Des mécanismes précédents, nous pouvons tirer les équations différentielles suivantes :

$$(a),\ \frac{d(O)}{dt} = K + k_2(O^*)(M) + k_3(O^*)(O_2) - k_4(O)(O_2)(M')$$

$$(b),\ \frac{d(O^*)}{dt} = K - k_2(O^*)(M) - k_3(O^*)(O_2) - k_5(O^*)(O_3)$$

$$(c),\ \frac{d(O_3)}{dt} = k_4(O)(O_2)(M') - k_5(O^*)(O_3).$$

$K = \emptyset.\ I_{abs.}[O_2]$, représente la vitesse de production de O^* et O produits par l'intensité lumineuse absorbée $I_{abs.}$, de l'éclair.

Ce système d'équations a, b, c, n'a pas de solution simple, mais il peut être résolu approximativement, en supposant un équilibre stationnaire pour $[O^*]$ et $[O]$.

Cette approximation étant à priori sujette à caution lorsque le système est excité par des impulsions brèves, nous avons simultanément vérifié, que les résultats obtenus sont en bon accord, lorsque le système (a), (b), (c), est entièrement résolu à l'aide d'un calculateur analogique électronique.

On peut voir sur le tableau (1), que les résultats obtenus de ces deux façons sont en bon accord et qu'ils vérifient les valeurs relatives des efficacités de désexcitation Xe, Kr et Ar trouvées par CVETANOVIĆ[18, 19].

Les efficacités de désexcitation de $O(^1D)$ par les gaz rares sont exprimées par les rapports f_i des constantes $k_{2,i}$ relatives aux gaz rares M_i : $f_i = k_{2,i}/k_{2,j}$, les résultats sont normalisés par rapport à $k_{2,Xe} = 1$.

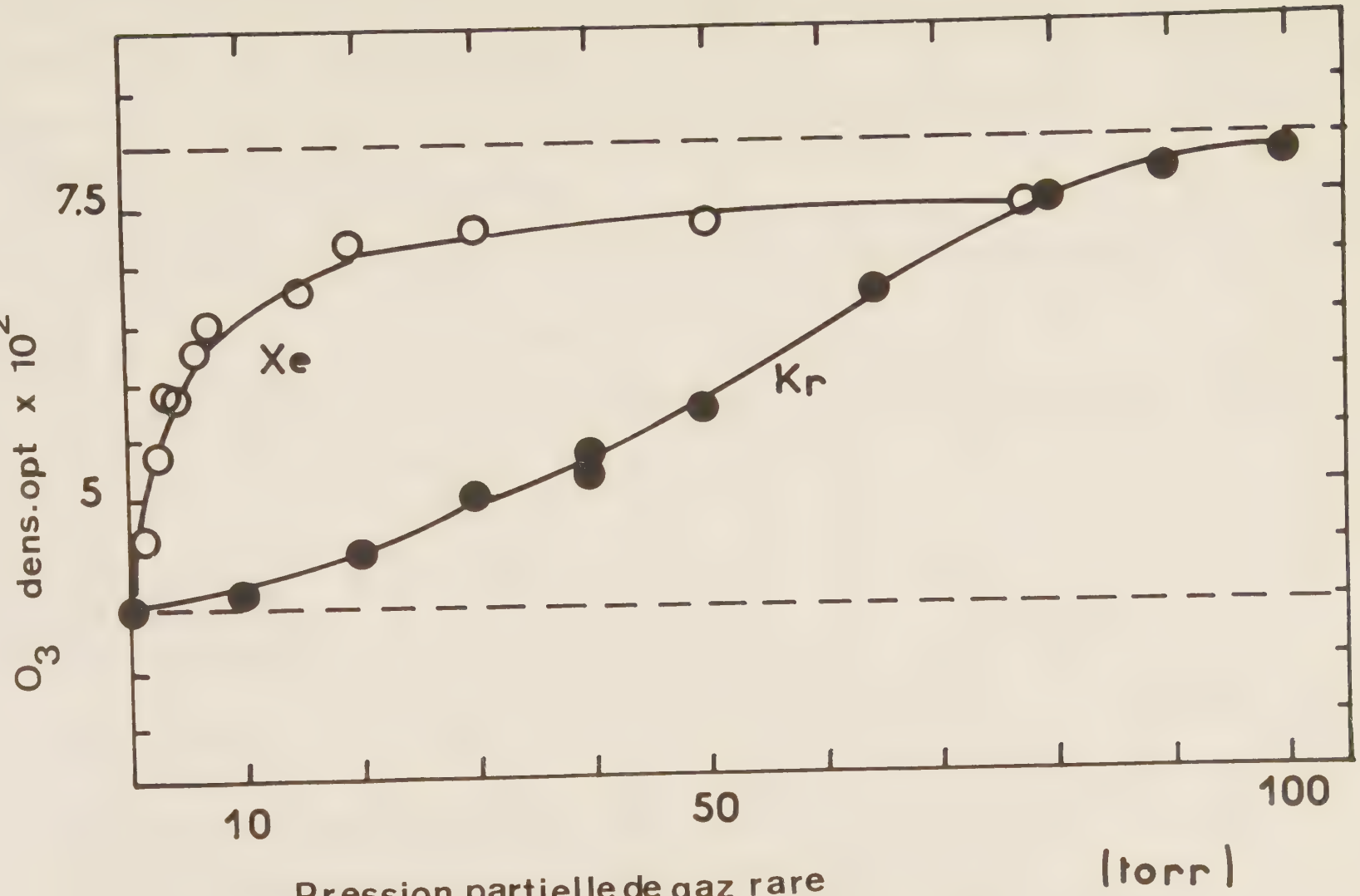

7.5
5
O_3 dens.opt x 10^2
Xe
Kr
10
50
100
Pression partielle de gaz rare
(torr)

fig 4

Tableau (1)

Efficacités de désexcitation de $O(^1D)$ par les gaz rares, normalisées par rapport à l'efficacité du xénon : $f_i = k_{2,i}/k_{2,Xe}$

ce travail photolyse de O_2		Photolyse de NO_2 CVETANOVIĆ[20]	Photolyse de N_2O CVETANOVIĆ[18][19]
par calcul dans l'hypothèse d'un équilibre stationnaire de O et O^*	par calcul analogique		
$f_{Xe} = 1$	$f_{Xe} = 1$	$f_{Xe} = 1$	$f_{Xe} = 1$
$f_{Kr} = 0.087 \pm 0.003$	$f_{Kr} = 0.09$	$f_{Kr} = 0.077$	$f_{Kr} = 0.11$
$f_{Ar} = 0.017 \pm 0.003$	$f_{Ar} = 0.015$	$f_{Ar} = 0.014$	
$f_{Ne} = 0.006 \pm 0.001$	$f_{Ne} = 0.007$		

- Calcul dans l'hypothèse d'un équilibre stationnaire pour $O(^1D)$ et $O(^3P)$.

Si l'on considère un intervalle de temps, court par rapport aux durées de vie de O^* et O, on peut écrire : $d(O^*)/dt = d(O)/dt = 0$.

- Il vient alors :

$$(O^*) = K/\left[k_2(M) + k_3(O_2) + k_5(O_3)\right] \qquad (d)$$

$$(O) = \frac{K\left[2k_2(M) + 2k_3(O_2) + k_5(O_3)\right]}{k_4(O_2)(M')\left[k_2(M) + k_3(O_2) + k_5(O_3)\right]} \qquad (e)$$

$$\frac{d(O_3)}{dt} = 2K\left[k_2 M + k_3(O_2)\right] / \left[k_2(M) + k_3(O_2) + k_5(O_3)\right] \qquad (f)$$

- (M) et (O_2), étant constants dans chaque expérience, l'intégration par rapport au temps, conduit à :

$$\left[k_2(M) + k_3(O_2)\right](O_3) + \frac{k_5}{2}(O_3)^2 = 2Kt\left[k_2(M) + k_3(O_2)\right].$$

La forme de la courbe $(O_3) = f(M)$ est donc parabolique (ce qui n'a de signification que près de l'origine). Nos expériences nous donnent les courbes $(O_3) = f(M)$, à t constant, (fig 3 et 4), on en déduit la pente de la tangente à l'origine de ces courbes, en décrivant par rapport à (M).

$$k_2\left[(O_3) + (M)\frac{d(O_3)}{d(M)}\right] + k_5(O_3)\frac{d(O_3)}{d(M)} + k_3(O_2)\frac{d(O_3)}{d(M)} = 2Ktk_2$$

- Pour (M) = 0, la quantité d'ozone formée est la même quelque soit le gaz rare ajouté ; les rapports des pentes des tangentes à l'origine seront donc égaux aux rapports des constantes de vitesse $k_{2,i}$ et $k_{2,j}$, relatives aux gaz rares M_i et M_j.

$$\frac{d(O_3)}{d(M_i)} \Big/ \frac{d(O_3)}{d(M_j)} = k_{2,i}/k_{2,j}$$

- Calcul analogique(*).

Le système d'équations différentielles a, b, c, traité par le calcul analogique électronique, permet de sélectionner les valeurs des constantes $k_{2,i}$ donnant des tracés superposables aux courbes expérimentales (fig. 4 et 5) ; les valeurs ainsi obtenues sont indiquées sur le tableau (1).

Le bon accord obtenu entre nos résultats[14] et ceux de CVETANOVIĆ[18,19], montre que l'atome d'oxygène excité obtenu par photolyse de NO_2 à 2288 Å, est bien le même que celui que nous formons par photolyse de O_2 dans le continuum d'absorption de SCHUMAN-RÜNGE.

La constante de désexcitation de $O(^1D)$ par Kr, est légèrement plus faible que celle trouvée par photolyse de N_2O à 1849 et 2139 Å , mais N_2O est susceptible dans ces conditions de former aussi $O(^1S)$, état excité d'une énergie égale à 4,18 eV au-dessus de $O(^3P)$.

- Discussion sur le mode de désexcitation de $O(^1D)$ par les gaz rares.

La désexcitation de $Hg(^3P_1)$ en $Hg(^1S)$ par Ar, a été expliqué par JABLONSKI[21], sous forme du passage par une intersection entre deux états électroniques de la quasi-molécule instable $Hg\,Ar^*$; ces deux états possèdent un caractère triplet et singulet et convergent respectivement vers $\left[Hg(^3P_1) + Ar(^1S_o)\right]$, et $\left[Hg(^1S)+Ar(^1S_o)\right]$.

Ces quasi molécules, hypothétiques, ne durent que le temps d'une vibration, l'état électronique étant purement répulsif, en

---

(*) Nous remercions M. CAILLET et Mme LIST du Service d'Electronique des réacteurs du C.E.N. SACLAY, qui ont effectué ces calculs.

raison de l'excès d'occupation des orbitales antiliantes. C'est en supposant néanmoins, qu'une telle intersection entre un état triplet et un état singulet, tous deux répulsifs, puisse se produire, que JABLONSKI[21] explique la possibilité de la désexcitation de Hg (^3P) en Hg(^1S), en désaccord avec la règle $\Delta S = 0$, mais on sait que cette règle de sélection perd de son importance lorsque le couplage L.S. est fort, comme c'est le cas pour Hg.

D'une façon similaire, nous allons examiner la possibilité d'une intersection entre des états répulsifs triplets et singulets des quasi molécules, HeO, NeO, ArO, KrO, XeO.

Les courbes de répulsion des états électroniques des complexes oxygène-gaz rares, n'ont pas encore été calculées, sauf en ce qui concerne HeO.

MASSE[22], a calculé les courbes d'énergie potentielle des états électroniques possibles de He O, les diagrammes montrent la possibilité d'une intersection entre deux états répulsifs triplet et singulet :

- a($^3\Pi$) convergeant vers O(^3P) + He(^1S_o) et X($^1\Pi$) convergeant vers O(^1D) + He(^1S_o).

Notre système comprenant O(^1D), O(^3P) et He(^1S_o), la désexcitation électronique de O(^1D) pourrait se produire par l'intermédiaire d'une telle intersection.

Cette hypothèse, peu probable dans le cas de He, qui ne désexcite pas O(^1D), pourrait néanmoins être appliquée aux cas des complexes oxygène-gaz rares de poids moléculaires plus élevés.

Examinons la nature des états électroniques des différentes quasi-molécules, HeO, NeO, ArO, KrO, XeO :

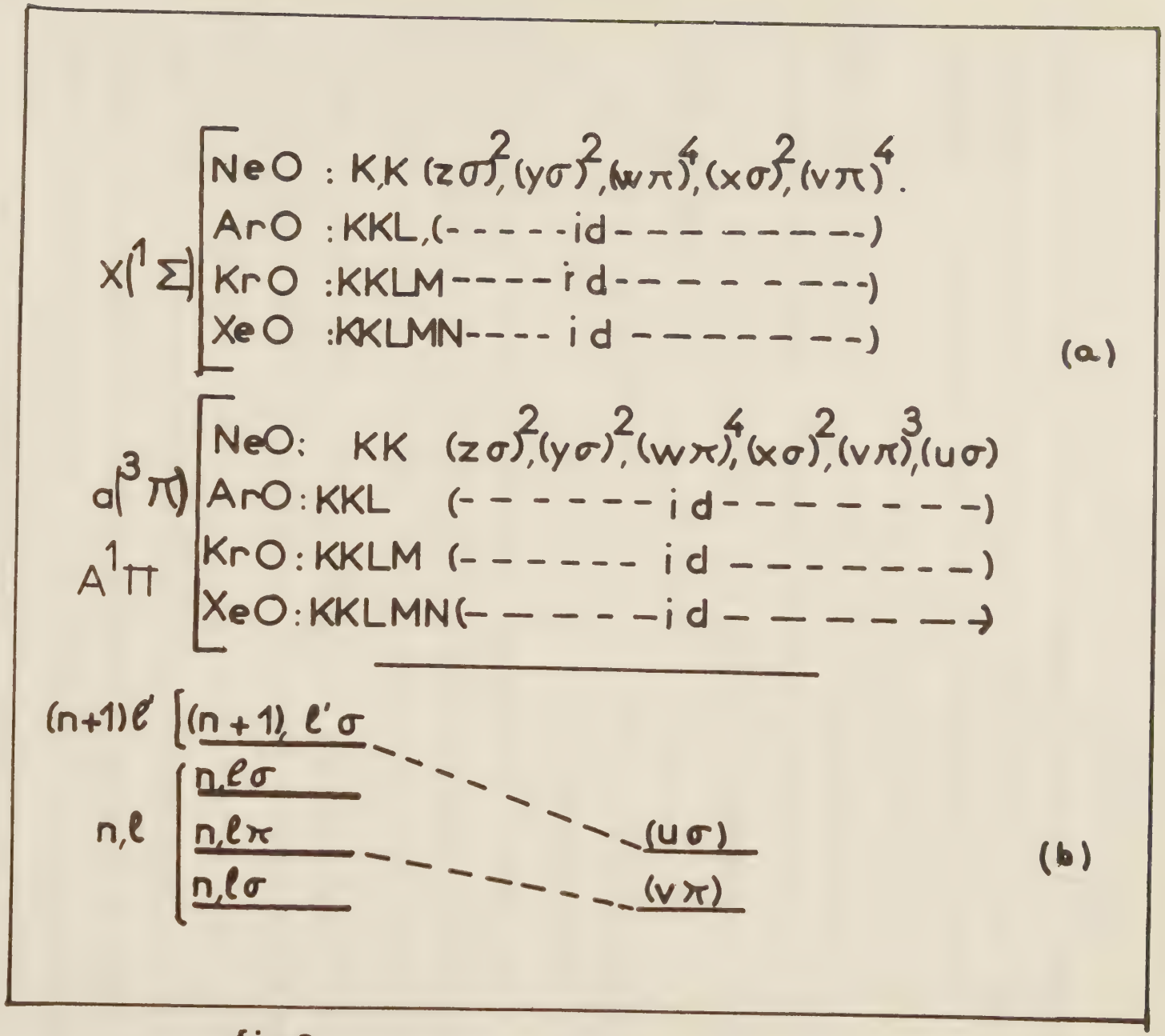

X(1Σ)
NeO : K,K (zσ)2,(yσ)2,(wπ)4,(xσ)2,(vπ)4.
ArO :KKL,(-----id----------)
KrO :KKLM----id----------)
XeO :KKLMN----id---------)
(a)
a(3π)
A1π
NeO: KK (zσ)2,(yσ)2,(wπ)4,(xσ)2,(vπ)3,(uσ)
ArO:KKL (------id---------)
KrO:KKLM (------id---------)
XeO:KKLMN(----id---------→
(n+1)ℓ'
(n+1), ℓ'σ
n,ℓ
n,ℓσ
n,ℓπ
n,ℓσ
(uσ)
(vπ)
(b)

fig 6

NeO : En utilisant la notation de MULLIKEN[23], nous trouvons que NeO, qui est isoélectronique avec F_2, doit posséder les états électroniques suivants : $K.K(z\sigma)^2,(y\sigma)^2,(w\pi)^4,(x\sigma)^2,(v\pi)^4$ ... $(^1\Sigma)$.
$(K.K.(z\sigma)^2,(y\sigma)^2,(w\pi)^4,(x\sigma)^2,(v\pi)^3,(u\sigma)$, ... $a(^3\Pi)$ et $A(^1\Pi)$.
$K.K.(z\sigma)^2,(y\sigma)^2,(w\pi)^4,(x\sigma)^2,(v\pi)^2,(u\sigma)^2$, $^1\Delta$, $^3\Sigma$, $c(^1\Sigma)$.

L'état $(^1\Pi)$ de plus basse énergie converge vers $O(^1D)$ + $Ne(^1S_o)$ à 1,98 eV au-dessus de $(^3\Pi)$, qui correspond à $O(^3P)$ + $Ne(^1S_o)$, tous ces états sont répulsifs.

ArO, KrO, XeO :

On s'aperçoit (fig. 6) que tous ces complexes ont en commun les caractères suivants :

1) Mêmes états électroniques, avec en particulier les états $(^1\Pi)$ et à $(^3\Pi)$ qui convergent vers $O(^1D)$ + gaz rare et $O(^3P)$ + gaz rare.

2) Même configuration des couches électroniques externes.

3) L'état $(^1\Pi)$ qui converge vers $O(^1D)$ + gaz rare possède l'énergie de $O(^1D)$, soit 1,98 eV au-dessus de l'état $(a^3\Pi)$ qui correspond à l'énergie de $O(^3P)$ + gaz rare (^1S_o) .

Pour établir une relation quantitative entre les valeurs expérimentales des vitesses de désexcitation de $O(^1D)$ en $O(^3P)$ que nous avons trouvées, et l'hypothèse théorique précédente, il faudrait connaître les grandeurs suivantes :

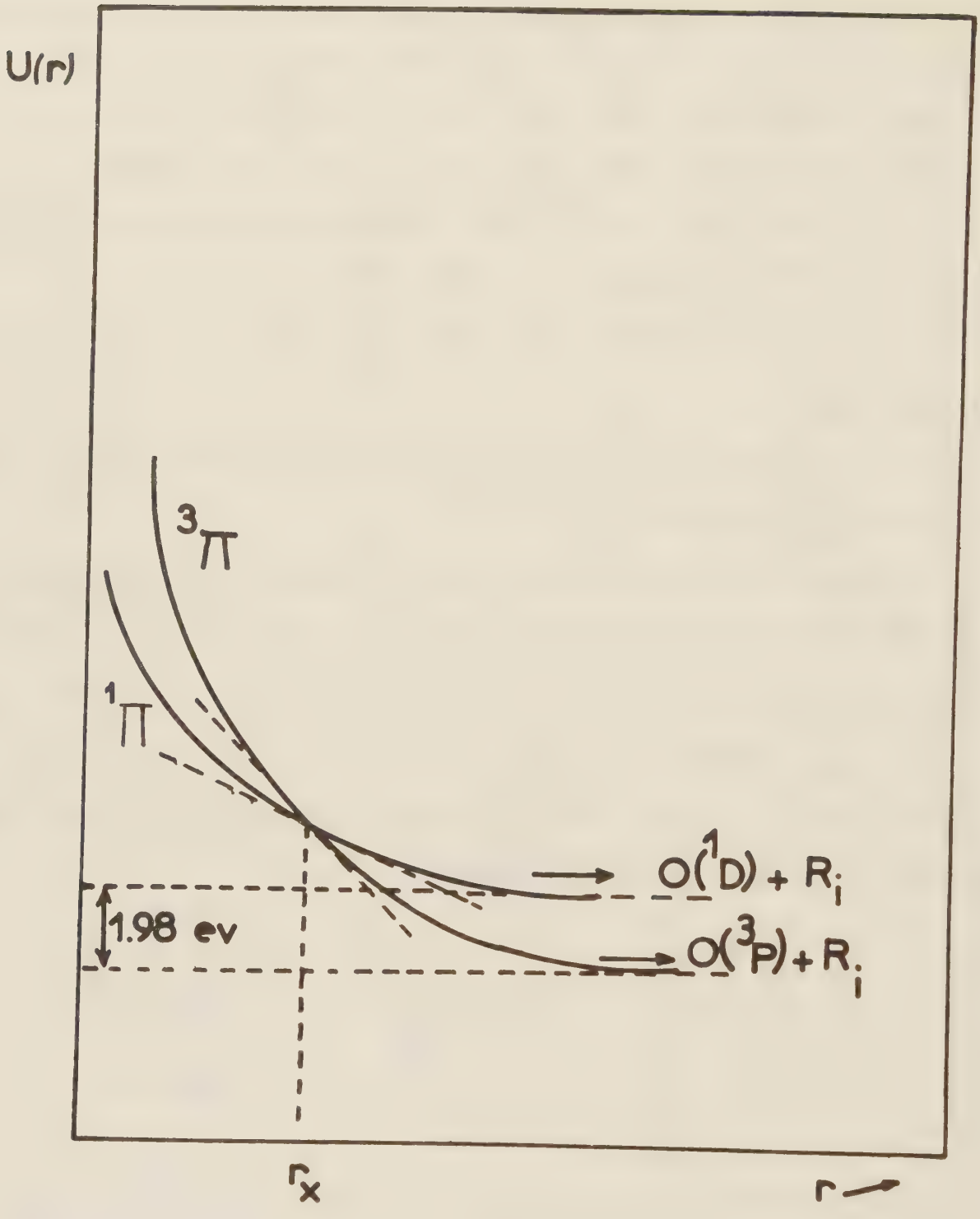


fig7

1) La forme des courbes d'énergie potentielle qui donnerait la valeur des forces de répulsion et des coordonnées de l'intersection.

2) La valeur de l'intéraction spin-orbite à proximité de l'intersection.

3) La vitesse relative des deux atomes au moment de l'interaction.

Connaissant ces paramètres, on pourrait alors calculer la probabilité "p" de passage au travers de l'intersection interdite triplet-singulet, en utilisant l'équation de LANDAU[24] et ZENER[25]

$$p = 2 \exp.\left\{ \frac{-2\pi \hat{V}^2_{(r)}}{\hbar . v . \left|F_2 - F_1\right|} \right\} \left[1 - \exp \frac{-2\pi \hat{V}^2_{(r)}}{\hbar . v . \left|F_2 - F_1\right|} \right]$$

où p est la probabilité de passage par l'intersection, $F_1 = dU_1/dr$, $F_2 = dU_2/dr$ les valeurs des forces de répulsion à la distance interatomique r_x de l'intersection, v est la vitesse relative des atomes à proximité de r_x. $\hat{V}_{(r)}$ représente l'élément de matrice de perturbation spin-orbite.

II REACTION DE $O(^1D)$ AVEC CO_2.

En utilisant le système expérimental du paragraphe I, pour former $O(^1D)$ par photolyse de O_2, et pour étudier ses réactions à partir des rendements quantiques de formation d'ozone, nous avons étudié la réaction de $O(^1D)$ avec CO_2[11].

La réaction 1, qui met en jeu $O(^1D)$ et CO_2 est possible à priori sous deux formes :

$$O(^1D) + CO_2 \longrightarrow CO_3 \qquad (1a)$$

$$O(^1D) + CO_2 \longrightarrow O(^3P) + CO_2 \qquad (1b)$$

On peut aussi considérer que CO_3 est un complexe intermédiaire, précédent la réaction (1b). KATAKIS et TAUBE[26] ont proposé les premiers, que la réaction (1) ait lieu avec formation de CO_3, complexe ayant une durée de vie au moins suffisante selon eux, pour servir de transporteur d'oxygène jusqu'aux parois. Dans cette hypothèse, il est alors possible d'expliquer le déficit d'oxygène généralement constaté dans le bilan de la décomposition photochimique de CO_2.

WARNECK[27], YOUNG[28] et SLANGER[29] ont utilisé CO_3 dans leurs schémas réactionnels pour expliquer le rôle joué par les parois et les impuretés qui y sont présentes.

WARNECK[27] a attribué à CO_3 une stabilité excessivement longue, puisqu'il a observé une réapparition de l'oxygène, due selon lui, à la décomposition de CO_3 dans l'heure qui suit l'interruption de la photolyse de CO_2 ; il convient toutefois d'observer que l'expérience de WARNECK n'a jamais pu être reproduite avec succès dans aucun des laboratoires précédemment cités[27, 28, 29].

Nos conditions expérimentales permettent de distinguer la réaction (1a) de la réaction (1b). En effet, comme nous l'avons vu dans le cas des désexcitations de $O(^1D)$ par les gaz rares, la réaction (1b) :

$O(^1D) + CO_2 \rightarrow O(^3P) + CO_2$, (1b), conduit à la désexcitation de $O(^1D)$ en $O(^3P)$ et ensuite à la formation d'ozone par la réaction $O^3P + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$. Au contraire $O(^1D) + CO_2 \rightarrow CO_3$, (1a) contribue à diminuer le rendement quantique de formation d'ozone.

La figure (8b), montre la densité optique d'ozone formé dans un mélange contenant O_2 = 1 torr + Ar = 760 torrs auquel on ajoute une pression croissante de CO_2.

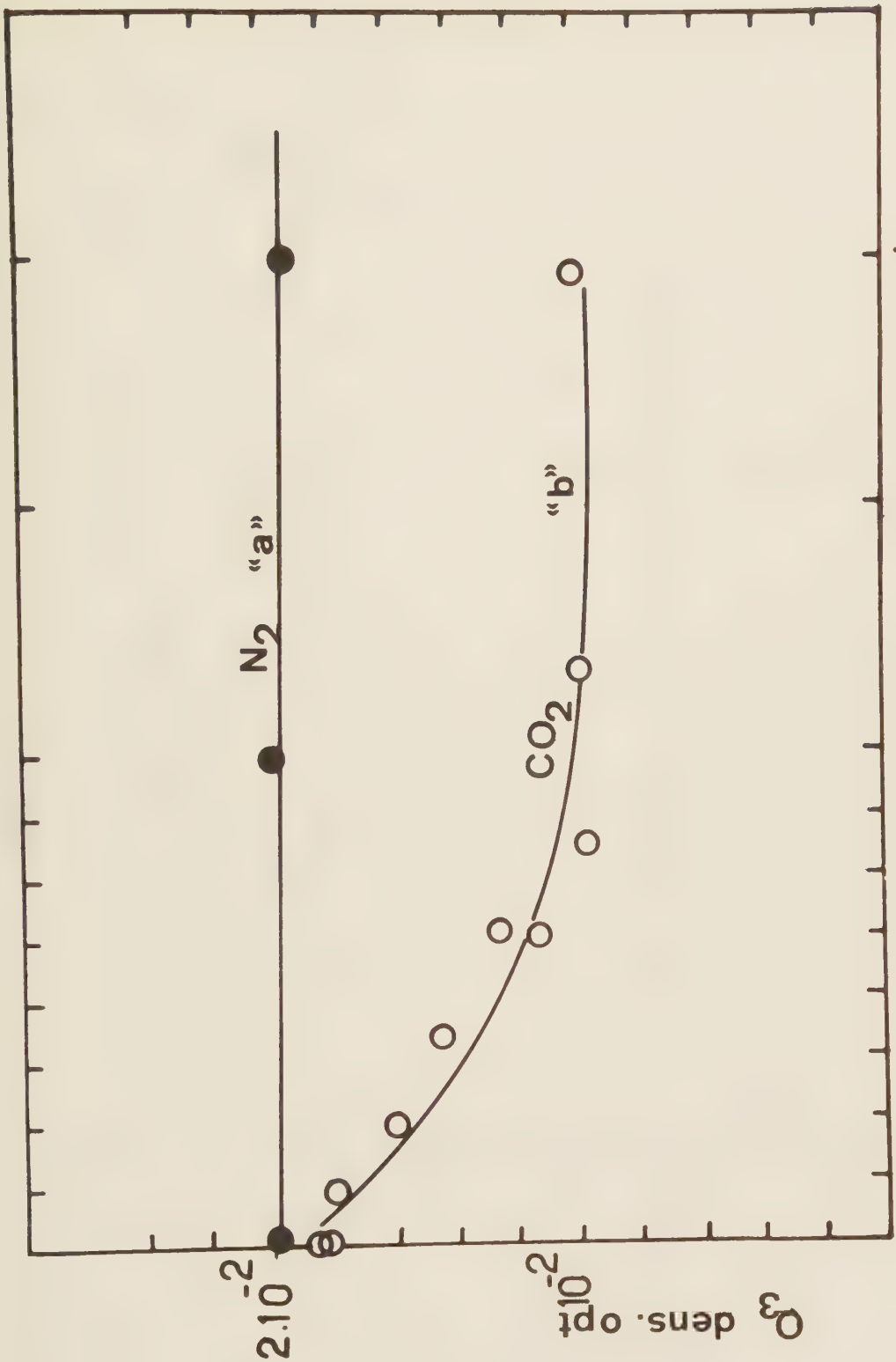

N_2 "a"
"b"
CO_2
2.10^{-2}
$\pm 10^{-2}$
α dens. opt
1
2
3
4
Pression partielle (torr)

fig 8

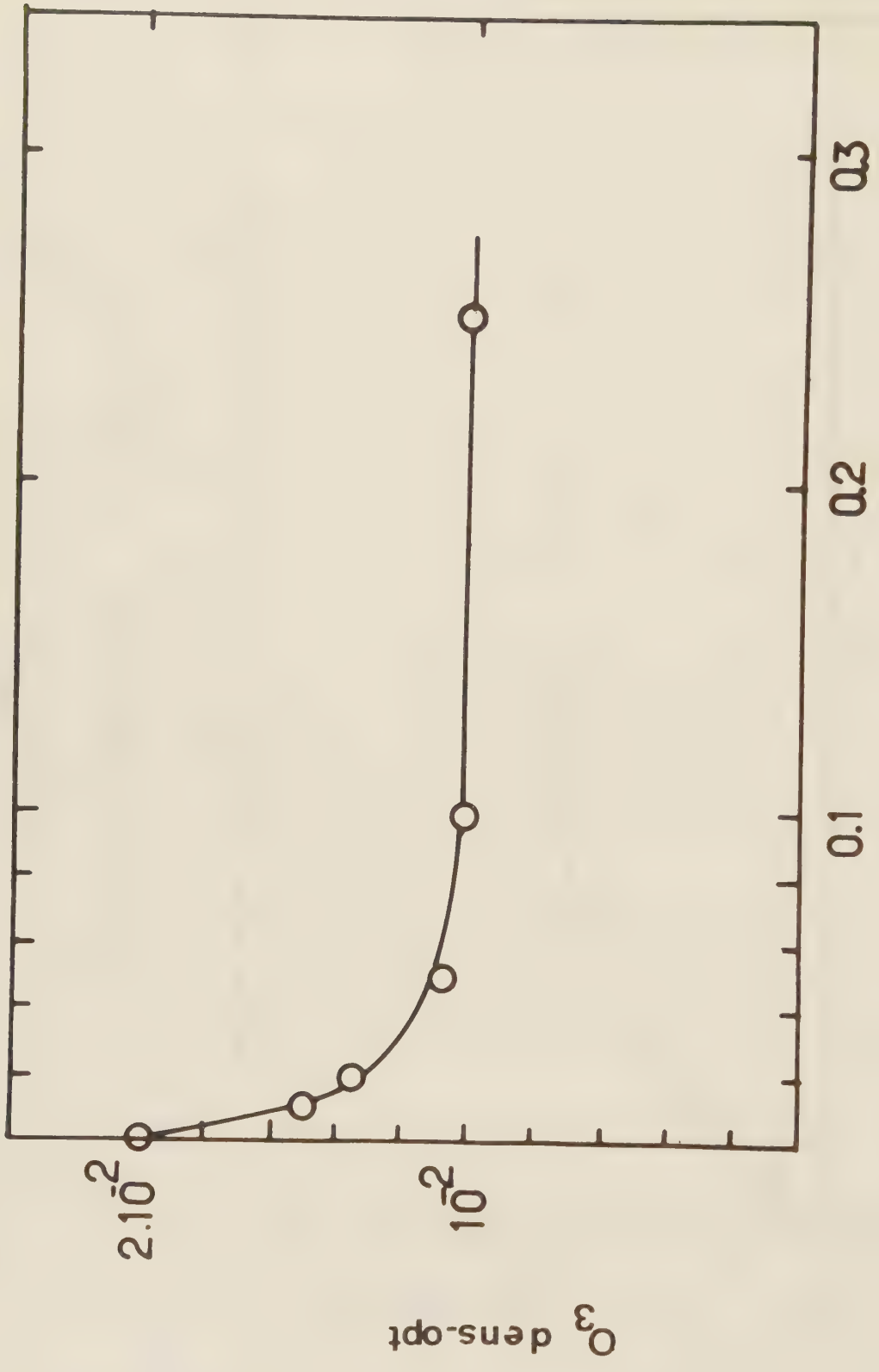


fig 9

En absence de CO_2, la désexcitation de $O(^1D)$ par Ar est totale, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le rendement quantique de formation de O_3 est alors égal à 2.

La figure 8 , montre que l'addition de 2 torrs de CO_2 diminue de moitié la formation d'ozone.

La figure 9, montre que le même effet est obtenu en ajoutant seulement 0,1 torr de CO à un mélange O_2 + Ar identique au cas précédent. L'addition d'un désexcitant efficace de $O(^1D)$ tel que N_2 fig. (8,a) ne diminue pas la quantité d'ozone normalement formée dans le mélange O_2 + Ar .

On en déduit facilement que :

1) Les additions de CO et CO_2 ont fait disparaître $O(^1D)$ par une réaction chimique plus rapide que la désexcitation de $O(^1D)$ par Ar.

2) N_2 et Xe ne réagissent pas avec $O(^1D)$ et provoquent une simple désexcitation de $O(^1D)$ en $O(^3P)$ qui conduit à la formation d'ozone, par la réaction 4 du chapitre précédent.

Nous avons mesuré avec BARAT[9,10] la constante de vitesse de la réaction :

$O(^1D) + CO \rightarrow CO_2$, (2) , où $k_2 \simeq 10^{-11}$ $cm^3.molécule^{-1}$ s^{-1}

en comparant les résultats donnés par les figures 8 et 9, il vient $k_2/k_{1,a} = 55 \pm 5$ qui permet de trouver k_1, en prenant pour k_2 la valeur mesurée avec BARAT[9,10], il vient : $k_{(1a)} \simeq 2.10^{-13}$ $cm^3.molécule^{-1}$ s^{-1}. Cette valeur est en bon accord avec une mesure que nous avons effectuée par ailleurs[10].

Nous avons ainsi apporté une preuve que $O(^1D)$ ne subit pas une simple désexcitation en $O(^3P)$ au cours des chocs avec CO_2, mais qu'il se produit une réaction chimique conduisant à un complexe pou-

vant être CO_3, de durée de vie longue par rapport à celle de nos observations.

ARVIS[30] a produit CO_3 en phase gazeuse par photolyse de CO_2 à 1470 Å, et en a observé le spectre d'absorption infrarouge après condensation sur une matrice à 77°K. Le spectre observé par ARVIS[30] était identique à celui déjà identifié par MOLL[31] comme appartenant à CO_3.

Chapitre B

RADIOLYSE ECLAIR DES GAZ

I APPAREILLAGE.

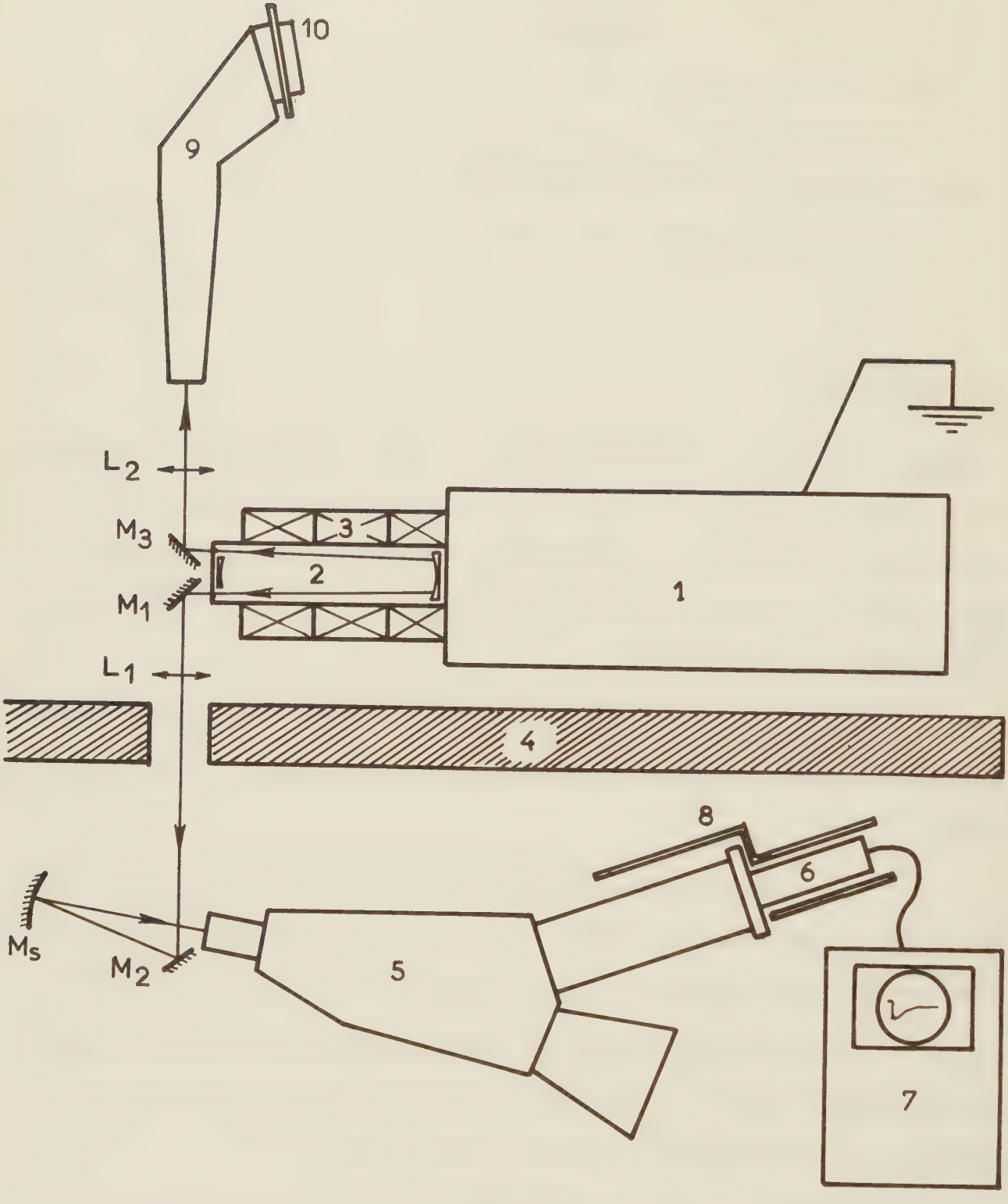
- Canon à électrons : Nous disposons de deux sources impulsionnelles d'électrons de 600 keV, l'une donnant une impulsion sensiblement triangulaire de 30 ns à mi-intensité, l'autre, identique, mais donnant une impulsion dix fois plus courte (3 ns),(FEBETRON 706, FIELD EMISSION CORPORATION).

L'intensité du courant d'électrons, au maximum de l'impulsion, peut atteindre 5000 A mesurés à la sortie de la fenêtre du canon.

Ces appareils se composent, d'un banc de condensateurs chargés en parallèle, et déchargés en série, au travers d'une chaîne d'éclateurs qui fonctionnent sous une pression de 5,7 bars d'azote.

L'isolement électrique de l'ensemble du banc de condensateurs et des éclateurs, est obtenu par une enceinte périphérique remplie de fréon 12 sous une pression de 1 bar.

L'impulsion de haute tension (6.10^5 V) est appliquée aux bornes d'une diode à vide, dont la cathode est formée de fines pointes métalliques qui libèrent des électrons par effet de champ. L'anode est une fenêtre en titane d'épaisseur égale à 25 microns.



- Fig. 10 -

Les électrons pénètrent dans la cuve de radiolyse par une seconde fenêtre en acier inoxydable d'épaisseur égale à 12 microns.

La lumière émise par le gaz contenu dans une cuve à réflexions multiples de WHITE[12] est renvoyée par un jeu de miroirs sur un spectrographe ou un monochromateur, (fig. 10). Pour observer un oscillogramme d'absorption, une source polychromatique de lumière continue dans le temps est placée à l'entrée de la cuve. Cette source de lumière peut être un éclair trapézoïdal dont le plateau dure 100 µs, ou un arc au xénon de 400 W à haute pression.

Selon le domaine de longueurs d'ondes à étudier, nous utilisons les photomultiplicateurs :

XP 1010, La Radiotechnique, λ_{max} = 4000 Å ou 53. U.V.P. à fenêtre de silice sensible jusqu'à 2000 Å.

Dans le cas où l'on souhaite obtenir un enregistrement des spectres d'absorption sur plaque, la source lumineuse est une lampe éclair de 110 joules et de 1,5 µs à mi-intensité.

La synchronisation du canon et de la lampe éclair, se fait à l'aide de déclencheurs à retards variables de 0,1 µs à 1 ms qui commandent la mise à feu d'ignitrons ou d'éclateurs.

Dans le cas de l'appareil de 30 ns, 600 keV, un champ magnétique à symétrie axiale d'une intensité égale à 15.10^4 A.tour.m^{-1} compense la divergence du faisceau d'électrons due à la charge d'espace.

Le bruit du rayonnement électromagnétique et des rayons X émis par le canon, est réduit grâce à un blindage du photomultiplicateur à l'aide de plomb et de mu-métal.

II SPECTRES D'EMISSION.

Nous avons obtenu les spectres d'émission des radicaux : $OH^{\cdot}(^2\Delta)$, $NH^{\cdot}(A^3\Pi)$, $NH^{\cdot}(c^1\Pi)$, des ions $CO_2^+(^2\Sigma_u^-)$, N_2O^+, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ainsi que des états excités $N_2(C^3\Pi_u)$, $S_2(^3\Sigma)$, $CO(c^1\Sigma)$. Tous ces spectres sont déjà connus, leur obtention par R.E.ne présente d'intérêt que par la grande intensité des émissions, et la possibilité de mesures de durées de vie radiative ou de désexcitation par collision qui étaient le but de notre travail.

Les figures 11 à 16 reproduisent les spectres d'émission des espèces dont nous avons mesuré les durées de vie et les vitesses de réaction.

- N_2 : Une impulsion d'électrons dans N_2 pur (0,5 torr) fait apparaître le système $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B\ ^3\Pi_g)$ et le système $N_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ dont la bande (0-0) se situe à 3914 $\mathring{A}$(32).

Si au lieu d'exciter N_2 seul et à basse pression (0,5 à 1 torr), on dilue l'azote par Ar jusqu'à une pression totale de 760 torrs, on n'observe plus le système 1er <0 de N_2^+, et le système 2ème >0 de N_2 est renforcé et atteint le niveau v' = 4 résonnant avec l'énergie de l'atome métastable d'argon $Ar(^3P_{(0,2)})$ = 11,7 eV.

Au contraire, si l'on dilue N_2(1 torr) par He (500 torrs), on observe les émissions $N_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+)$ à 18,8 eV car il y a dans ce cas des possibilités de transfert d'énergie à partir de niveaux excités ayant une énergie supérieure au potentiel d'ionisation de N_2 :

$He(2^1S)$ = 20,6 eV, $He(2^3S)$ = 19,8 eV.

$He_2(^3\Sigma_u^+)$ de 17,6 à 19,8 eV, He_2^+(21,8 à 24,6 eV)

et He^+ (24,58 eV) (fig. 11).

Au-dessous d'une concentration de 2.10^{-5} p.p.m de N_2 dans He, le spectre de N_2^+ et de N_2 fait place à celui de He_2^*. L'apparition du spectre de He_2^* et l'absence d'émission de N_2 nous ont servi (§ IV) de critère de pureté pour He, dont la purification se fait par passage au travers d'une colonne de tamis moléculaire de 1 m de long à 77°K.

- $\underline{CO_2^+}$ - Les spectres d'émission des états excités de CO_2^+ sont connus (39 à 41), en (R.E.) l'excitation de CO_2, seul présent, à basse pression (0,1 à 1 torr), fait apparaître les systèmes $(A^2{}_u \longrightarrow X\ ^2{}_g)$ et les deux bandes du système $(^2\Sigma^+_u \longrightarrow X\ ^2\Pi_g)$ à 2883 et 2896 Å, (figure 12).

L'excitation de mélanges He + CO_2 avec CO_2 = 0,5 à 1 torr et He variant de 100 à 760 torrs, fait apparaître une répartition différente des bandes de vibration de la transition $(^2\Pi_u \longrightarrow X\ ^2\Pi_g)$, en présence de He, les deux bandes du système $(^2\Sigma^+_u \longrightarrow X\ ^2\Pi_g)$ n'apparaissent plus que faiblement (fig 13).

A partir des mesures d'intensités relatives des bandes de vibration de $CO_2^+(A^2\Pi_u \longrightarrow X\ ^2\Pi_g)$ pour différentes dilutions de CO_2 par He, nous mesurerons (§ V), la température vibrationnelle de CO_2^+ au cours de la fluorescence. Les enregistrements oscillographiques des bandes d'émission de CO_2^+, nous ont permis de mesurer les durées de vie radiative des états $(A^2\Pi_u)$ et $(^2\Sigma^+_u)$. Nous verrons par la suite (§ V) que nous avons pu observer l'absorption de l'état fondamental de $CO_2^+(X\ ^2\Pi_g)$.

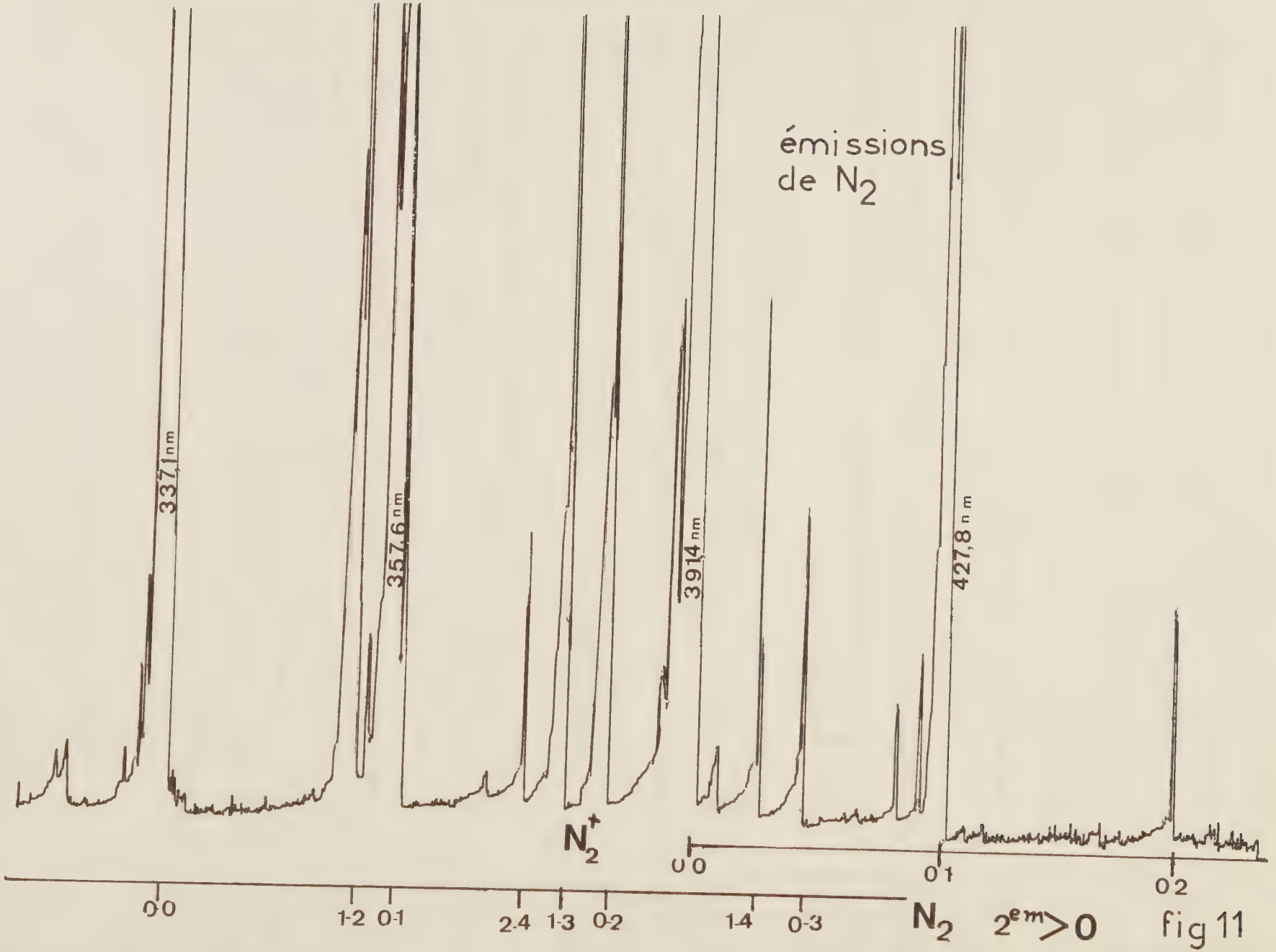

émissions
de N_2
337,1 nm
357,6 nm
391,4 nm
427,8 nm
N_2^+
0-0
1-2
0-1
2-4
1-3
0-2
1-4
0-3
N_2 $2^{em}>0$
0-0
0-1
0-2

fig 11

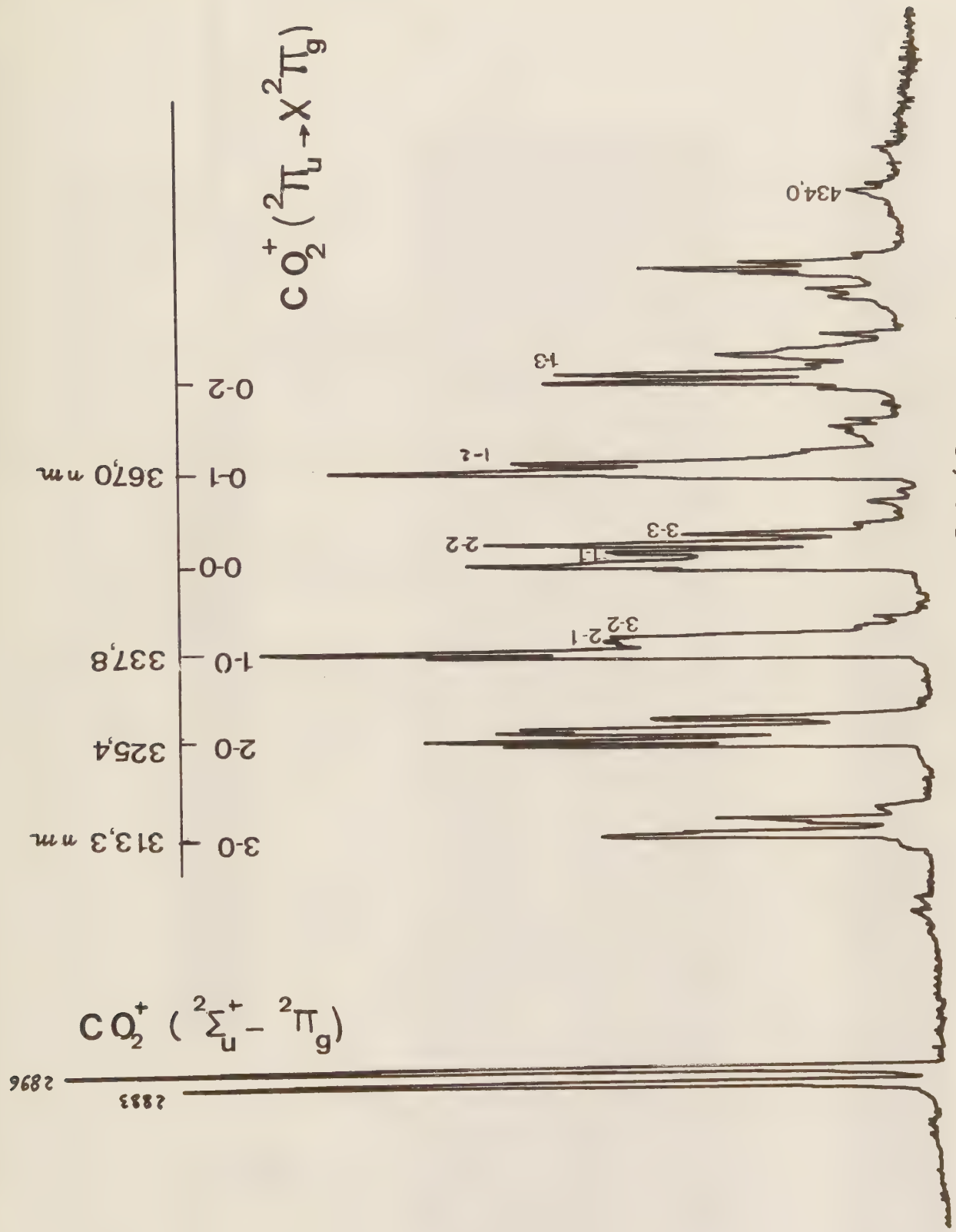
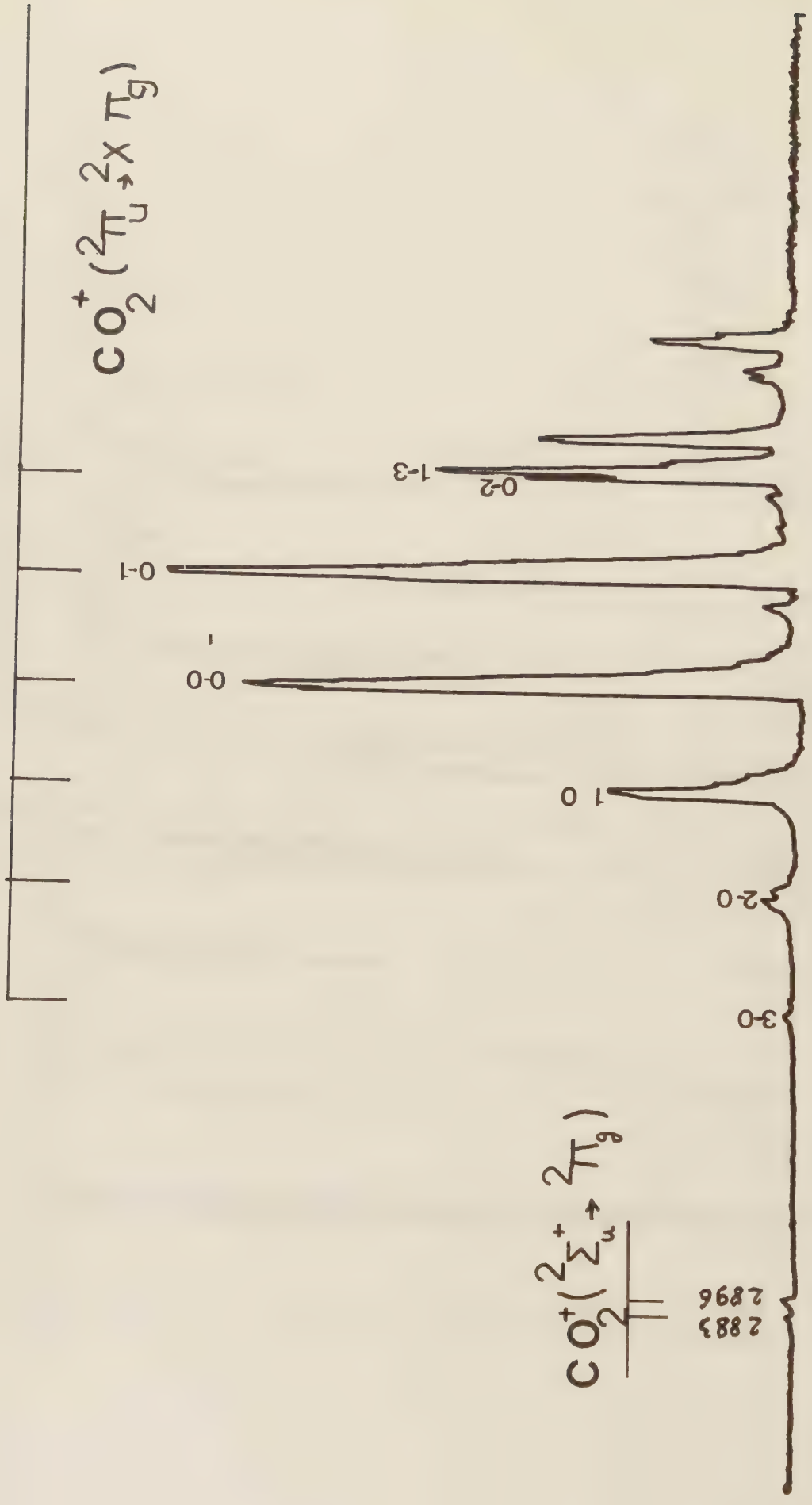
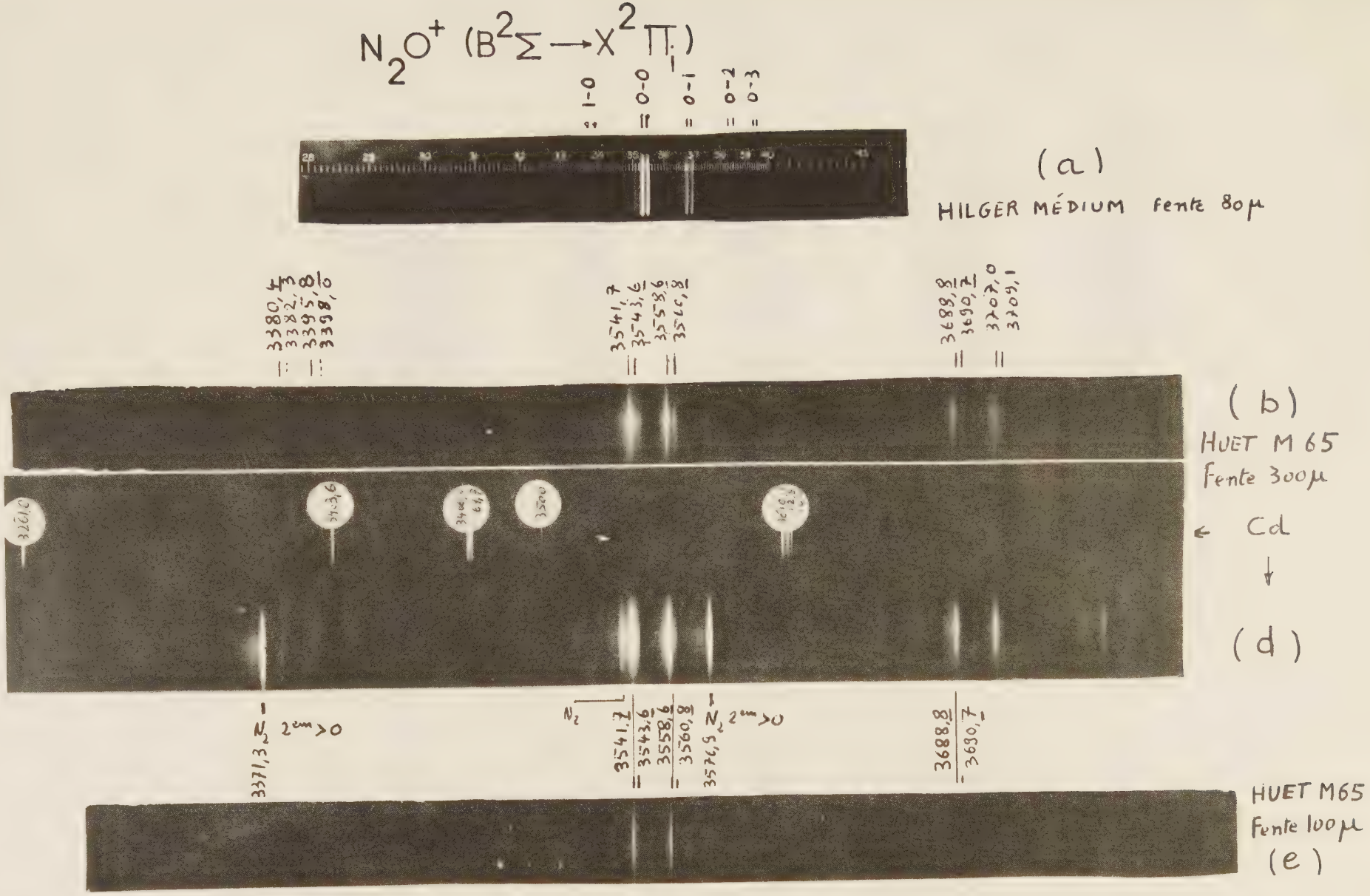

CO_2^+ ($^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$)
2883
2896
$CO_2^+ (^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$
313,3 nm
325,4
337,8
367,0 nm
434,0
0-0
0-1
0-2
1-0
2-0
3-0
1-2
1-3
2-1
2-2
3-2
3-3
CO_2 (0.5 torr)

fig 12



CO_2 (0,5 torr) + He (500 torrs)
fig 13


N_2O^+ ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$)
1-0
0-0
0-1
0-2
0-3
(a)
HILGER MÉDIUM fente 80μ
3380,4
3382,3
3395,8
3398,0
3541,7
3543,6
3558,6
3560,8
3688,8
3690,7
3702,0
3709,1
(b)
HUET M 65
Fente 300μ
Cd
(d)
3371,3 N_2 $2^{ème}>0$
N_2
3541,7
3543,6
3558,6
3560,8
3576,5 N_2 $2^{ème}>0$
3688,8
3690,7
HUET M65
Fente 100μ
(e)

- Fig. 14 -

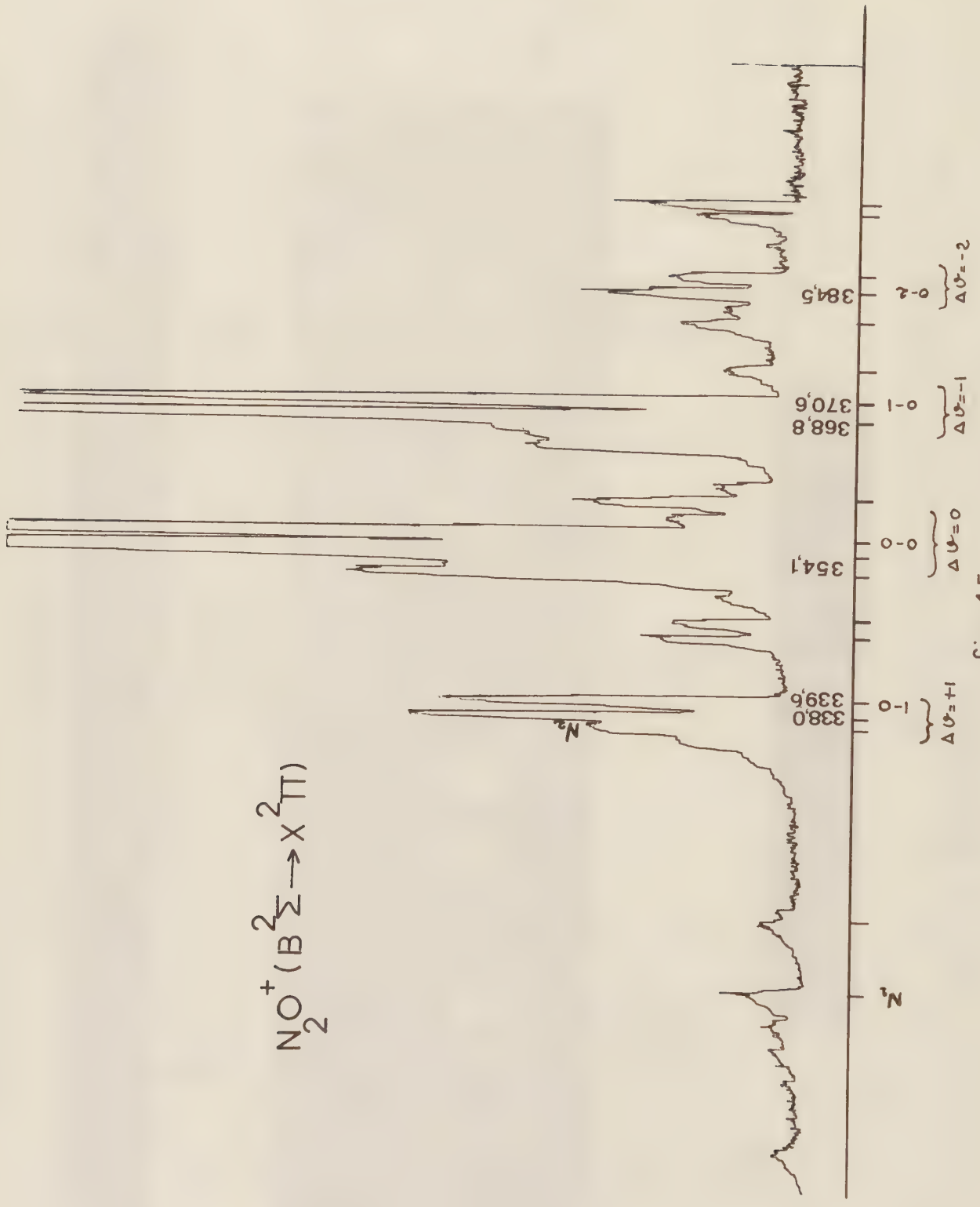
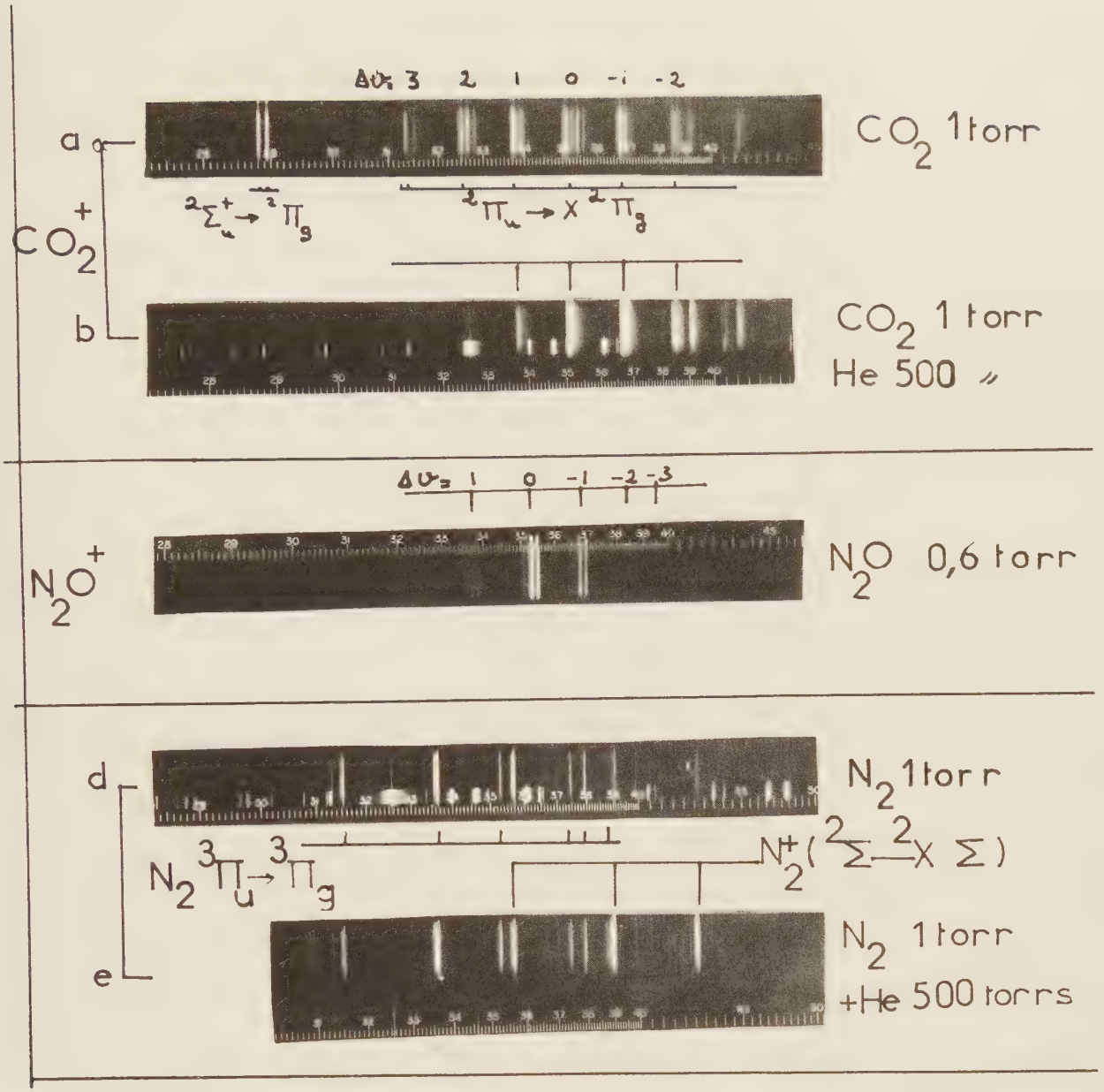

$N_2O^+(B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi)$
N_2
N_2
338,0
339,6
354,1
368,8
370,6
384,5
$\Delta\upsilon=+1$
$\Delta\upsilon=0$
$\Delta\upsilon=-1$
$\Delta\upsilon=-2$

fig 15


Δυ: 3 2 1 0 -1 -2
a
CO_2 1 torr
$^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$
$^2\Pi_u \rightarrow X\ ^2\Pi_g$
+
CO_2
b
CO_2 1 torr
He 500 "
Δυ: 1 0 -1 -2 -3
N_2O^+
N_2O 0,6 torr
d
N_2 1 torr
$N_2 \ ^3\Pi_u \rightarrow {}^3\Pi_g$
$N_2^+ (^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Sigma)$
e
N_2 1 torr
+He 500 torrs

III MESURE DES DUREES DE VIE RADIATIVES DE $CO_2^+(A\ ^2\Pi_u)$, $CO_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+)$, $CH^*(A\ ^2\Delta)$, $CO(c\ ^1\Sigma^+)$.

Les émissions lumineuses produites lors de la traversée d'un gaz M par des particules ionisantes sont souvent de durées de vie apparentes très courtes. La décroissance de l'émission dépend de la compétition entre les deux processus suivants :

Le processus purement radiatif :

(1) $M_p \longrightarrow M_q + h\nu$

M_q état d'énergie inférieure à celle de M_p

Le processus non radiatif :

(2) $M_p + M \longrightarrow M_q + M$

dont la constante de vitesse est k.

Si l'impulsion d'électrons crée une concentration d'espèces excitées $(M_p)_o$ et en l'absence de cascades peuplant l'état M_p, la vitesse de disparition de M_p suivant 1) et 2) s'écrit, τ_o étant la durée de vie radiative de M_p :

(a) $$\frac{d(M_p)}{dt} = -(M_p) \cdot \left(\frac{1}{\tau_o} + k(M)\right)$$

dont l'intégrale est :

$$\ln \frac{(M_p)_o}{(M_p)} = \left(\frac{1}{\tau_o} + k(M)\right) t$$

soit, à (M) fixe une décroissance du premier ordre.

La durée de vie observée τ, telle que $(M_p) = \frac{1}{e}(M_p)_o$

(e = base des logarithmes népériens) sera donc :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k\,(M)$$

qui est une forme de l'expression de STERN-VOLMER reliant linéairement $\frac{1}{\tau}$ à la pression de M..La durée de vie radiative τ_0 sera donc obtenue par extrapolation à pression nulle des valeurs $\frac{1}{\tau}$ mesurées en fonction de (M).

Examinons maintenant le cas où il y aurait cascade. Soit un état M_n pouvant peupler M_p avec la constante de décroissance B et soit A la constante vitesse de dépeuplement de l'état M_p ; supposons qu'au temps t = o (que l'on prend à la fin de l'impulsion d'électrons) on ait des populations $(M_n)_o$ et $(M_p)_o$. Ecrivant :

$$(b)\quad \frac{d(M_p)}{dt} = -A\,(M_p) + B\,(M_n)$$

une intégration simple conduit à :

$$(M_p) = \frac{B(M_n)_o}{A - B}\,(e^{-Bt} - e^{-At}) + (M_p)_o\, e^{-At}$$

Plusieurs cas sont à envisager suivant les valeurs relatives de A et B :

1) B non négligeable devant A : on a alors une somme d'exponentielles ne donnant pas une droite en coordonnées semi-logarithmiques.

2) B >> A, on a, dès que l'on peut négliger e^{-Bt} devant e^{-At} :

$$P_p = ((M_n)_o + (M_p)_o)\, e^{-At}$$

La décroissance est alors du premier ordre et se fait avec la constante de vitesse A.

3) Si B<<A, on peut de même négliger e^{-At} devant e^{-Bt}, d'où :

$$M_p = \frac{B}{A}\,(M_n)_o\, e^{-Bt} + (M_p)_o\, e^{-At}$$

Seule la connaissance des populations $(M_n)_o$ et $(M_p)_o$ permettra de savoir si on peut soit négliger un terme de la somme devant l'autre et donc mesurer A ou B, soit s'il faut tenir compte des deux termes de la somme ; on est alors ramené au cas où B est comparable à A et on devra considérer ce qui se passe aux temps très longs.

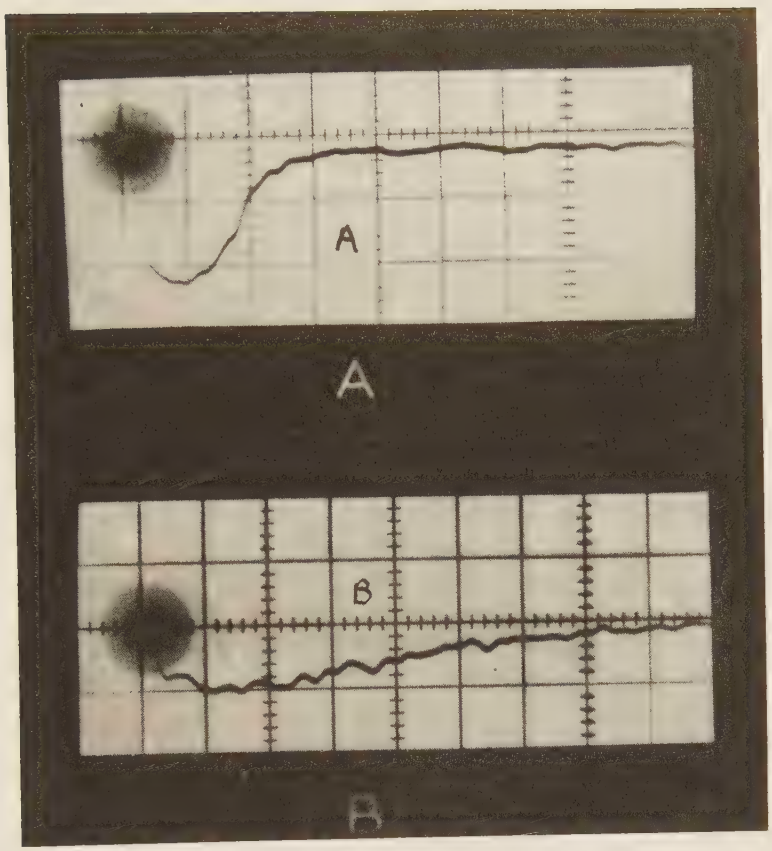
Expérimentalement, nous constatons qu'à partir d'un certain temps t_1, les enregistrements oscillographiques obéissent à une loi du premier ordre avec une bonne précision et pendant environ trois périodes de décroissance consécutives. Pour déterminer si la constante correspond à A et non à B, il suffit de pouvoir écarter la possibilité de transition d'un état M_n vers l'état M_p.

Notons enfin que la durée de la décroissance du phénomène de peuplement de l'état M_p et en particulier de l'impulsion d'électrons(30 ns environ) impose une limite inférieure aux durées de vie que nous pouvons mesurer.

La limitation due à la durée de l'impulsion a été réduite par la mise en service du canon à électrons FEBETRON 706 dont la durée d'impulsion à mi-intensité est de 3 ns. Cependant, 10 ns constituent la limite inférieure atteinte en tenant compte de la bande passante de l'ensemble : photomultiplicateur, câble coaxial, oscillographe.

1) Emission de $CO_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$

Les observations ont été faites à 4341 Å, bande (3 - 7). Les enregistrements oscillographiques (Fig. 17)illustrent les effets de la pression de CO_2 sur l'intensité et la durée ζ de l'émission observée.



émission de $CO_2^+ (A\,^2\Pi_u \rightarrow X\,^2\Pi_g)$

une grande div. horiz. : 40 ns

" " " vert. : 0,5volt

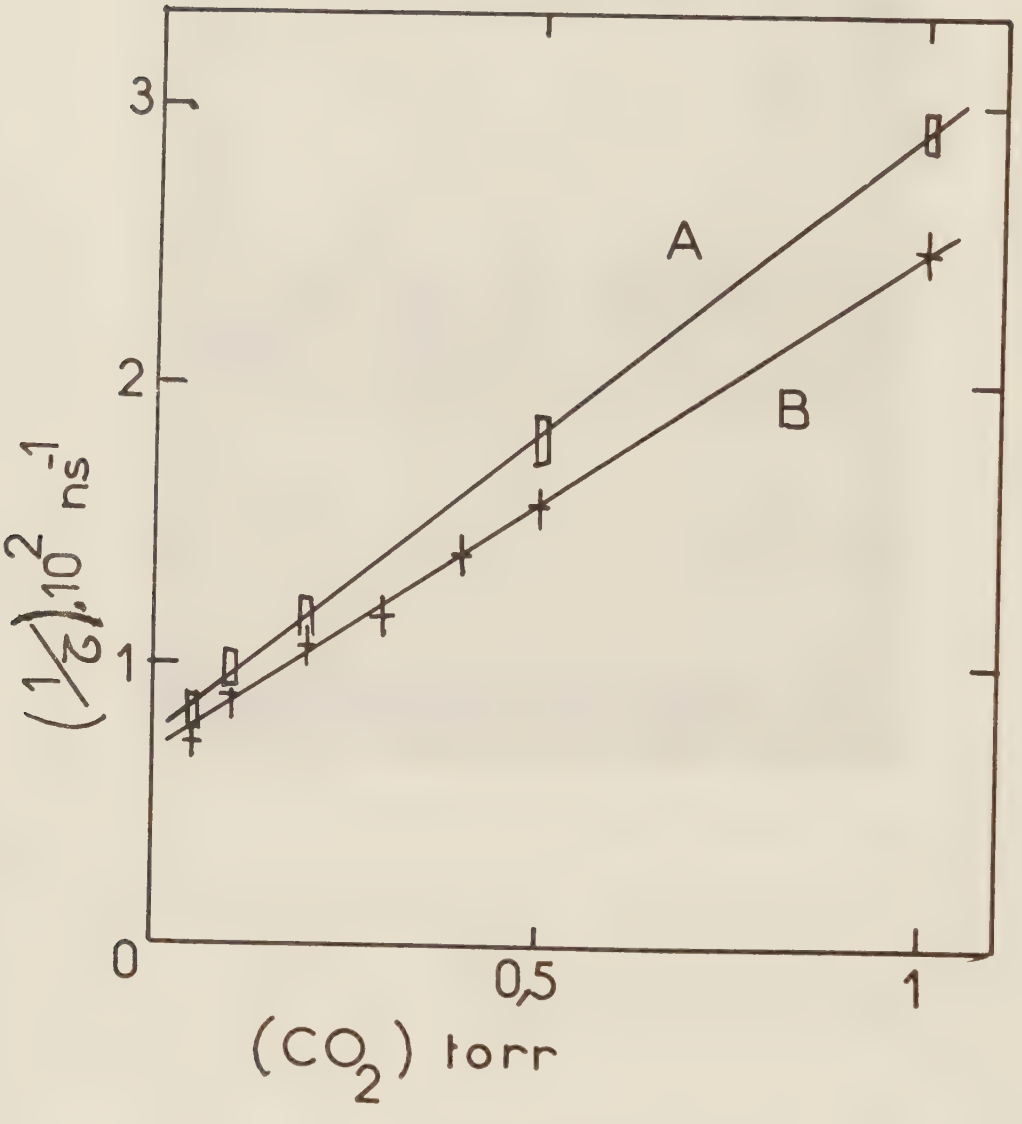
A: 5 torrs

B: 0,05 torr

fig 17

(A) ▯ CO_2^+ $^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$

(B) + CO_2^+ $^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$



- Fig. 18 -

Inverse de la durée de vie observée en fonction de la pression totale de CO_2

A : Emission de $CO_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g)$ à 2896 Å

B : Emission de $CO_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$ à 4341 Å

La représentation de STERN-VOLMER de $1/\tau$ en fonction de la pression de CO_2 (Fig. 18) conduit à une valeur extrapolée à pression nulle de τ_o = 147 ± 10 ns, en bon accord avec les résultats précédemment obtenus [39, 41], (Tableau 2).

Nos enregistrements oscillographiques montrent qu'il n'y a aucun effet de cascade (maximum dans l'impulsion puis décroissance du premier ordre) ce qui est conforme au fait que le seul état connu susceptible de peupler l'état $A^2\Pi_u$ est l'état $C^2\Sigma_g^+$ dont on ne connaît aucune transition radiative vers l'état $A^2\Pi_u$.

2) Emission de $CO_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g)$

Les observations ont été faites à 2896 Å[42], de la même façon, la valeur extrapolée à pression nulle (Fig. 18) conduit à une durée de vie radiative, τ_o = 135 ± 10 ns que l'on compare au Tableau 2 aux valeurs publiées[39,40]. De même que pour l'état $(A^2\Pi_u)$ nous n'avons pas vu de cascade, l'état $(C^2\Sigma_g^+)$ qui pourrait peupler $(B^2\Sigma_u^+)$ n'ayant aucune transition radiative vers cet état.

3) Emission de $CH^\circ(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$.

Les observations ont été faites à 4315 Å, bande (0 - 0)[42]. τ_o = 800 ± 100 ns (Fig. 19). Cette valeur est supérieure à celles relevées dans la bibliographie[43, 44] et pourrait s'interpréter par l'effet de cascades. Toutefois, les cascades radiatives sont à éliminer car si les états supérieurs $B^2\Sigma^-$ et $C^2\Sigma^+$ peuvent peupler le niveau fondamental $X^2\Pi$ avec émission de photons, les règles de sélection interdisent toute transition vers l'état radiatif observé $A^2\Delta$. D'autres processus de peuplement ne sont cependant pas à écarter mais le faible rapport signal sur bruit pour cette émission ne nous permet pas d'affirmer que la décroissance est purement expo-

A ⫞ CH $^2\Delta \longrightarrow {}^2\Pi$ (branche Q) 431,5 nm

B ⫿ CO $C^1\Sigma \longrightarrow A^1\Pi$ 438,0 nm

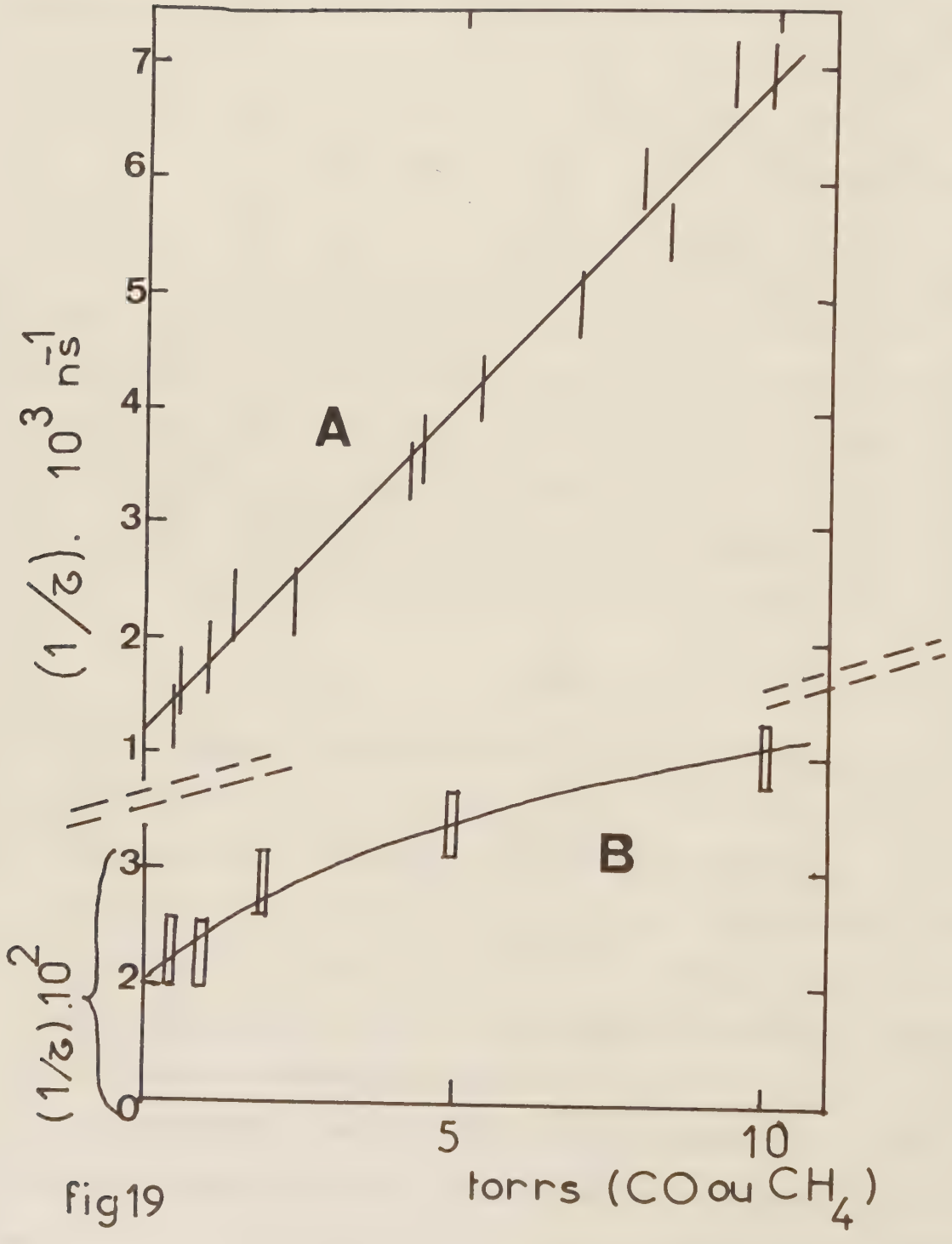


fig 19

nentielle, les mesures étant impossibles aux temps suffisamment longs (cas où A est équivalent à B dans la discussion du rôle des cascades) pour être certains d'avoir une décroissance purement exponentielle.

4) Emission de $CO(c\,^1\Sigma^+ \rightarrow A\,^1\Pi)$.

(longueur d'onde observée 4380 Å, bande (0 - 3)[42].

$\tau_o = 50 \pm 10$ ns (fig. 19). Cette bande a été choisie comme étant l'une des plus commodes à mesurer du système HERZBERG ($c\,^1\Sigma^+ \rightarrow A\,^1\Pi$) dont nous avons observé cinq bandes (0 - 0, 1, 2, 3, 4).

L'examen de la figure 12 montre une déviation à la relation de STERN-VOLMER pour les plus fortes pressions de CO, les valeurs de τ tendant alors vers la limite inférieure de 50 ns mentionnée précédemment.

La radiolyse de CO conduisant à la formation de polymère de sous-oxyde de carbone, nous avons préféré ne pas multiplier les expériences, au détriment de la précision obtenue sur τ_o, bien que nous n'ayons pas trouvé dans la bibliographie de mesure antérieure de cette durée de vie. En outre, il convient de savoir qu'il y a possibilité de peuplement autre que le peuplement direct par l'impulsion d'électrons. Les cascades radiatives sont à éliminer du fait qu'aucune transition radiative vers cet état n'est connue. On pourrait envisager un peuplement par une réaction de la forme :

$$CO^+ + e^- \rightarrow CO(c\,^1\Sigma^+)$$

Toutefois les formes des enregistrements oscillographiques nous permettent d'écarter un tel processus.

Tableau (2)

Espèces	Transition	Longueur d'onde	Durée de vie radiative mesurée	Données bibliographiques
CO_2^+	$A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$	4340 ± 3 Å	147 ± 10 ns	(149 ± 4) ns [39] (100 ± 50) ns [40] (108 à 119 ± 11) ns [41]
CO_2^+	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Pi_g$	2896 ± 1 Å	135 ± 10 ns	(140 ± 4) ns [39] (118 ± 11) ns [40]
CH°	$A^2\Delta - X^2\Pi$	4315 ± 3 Å	800 ± 100 ns	(540 ± 40) ns [43] (560 ± 60) ns [44]
CO	$c^1\Sigma^+ - A^1\Pi$	4380 ± 3 Å	50 ± 10 ns	

IV DESEXCITATIONS RADIATIVES ET NON RADIATIVES DE $O_2^+(b\ ^4\Sigma_g^-)$

La mesure des décroissances de l'émission de $O_2^+(b\ ^4\Sigma_g^- \rightarrow a\ ^4\Pi_u)$ a été faite à l'aide du dispositif expérimental précédent mprenant : le canon à électrons (600 keV 30 ns), un spectrographe EOSC Ha[51] dont la dispersion est de 3,2 Å mm^{-1} dans le 50 $\frac{m}{}$ ordre, ce spectrographe est ici utilisé avec un montage le transformant en monochromateur.

Un soin particulier a été apporté à la purification de He par passage sur tamis moléculaire refroidi à 77°K jusqu'à disparition des émissions parasites de OH* et N_2, et apparition des bandes de He_2^*. Le spectre de He_2^* produit par les électrons lorsque He est seul présent à une pression de 500 torrs, disparaît par addition d'une concentration de 2.10^{-5} de N_2, pour faire place au spectre d'émission de N_2^+.

L'émission $O_2^+(b^4\Sigma_g^- \rightarrow a\ ^4\Pi_u)$ à 5602 Å, produite par passage des électrons dans un mélange He (500 torrs) + O_2 0,5 torr est enregistrée à l'aide d'un photomultiplicateur XP 1010 de La Radiotechnique, et un oscillographe Ribet-Desjardins 30 MHz.

Nous distinguerons sur les enregistrements oscillographiques (dont on voit des exemples sur la figure 20), trois domaines de temps différents.

1) Région A : $t < 40$ ns, où se produit le dépôt d'énergie des électrons, (le canon utilisé dans cette expérience a une durée d'impulsion à mi-intensité de 30 ns).

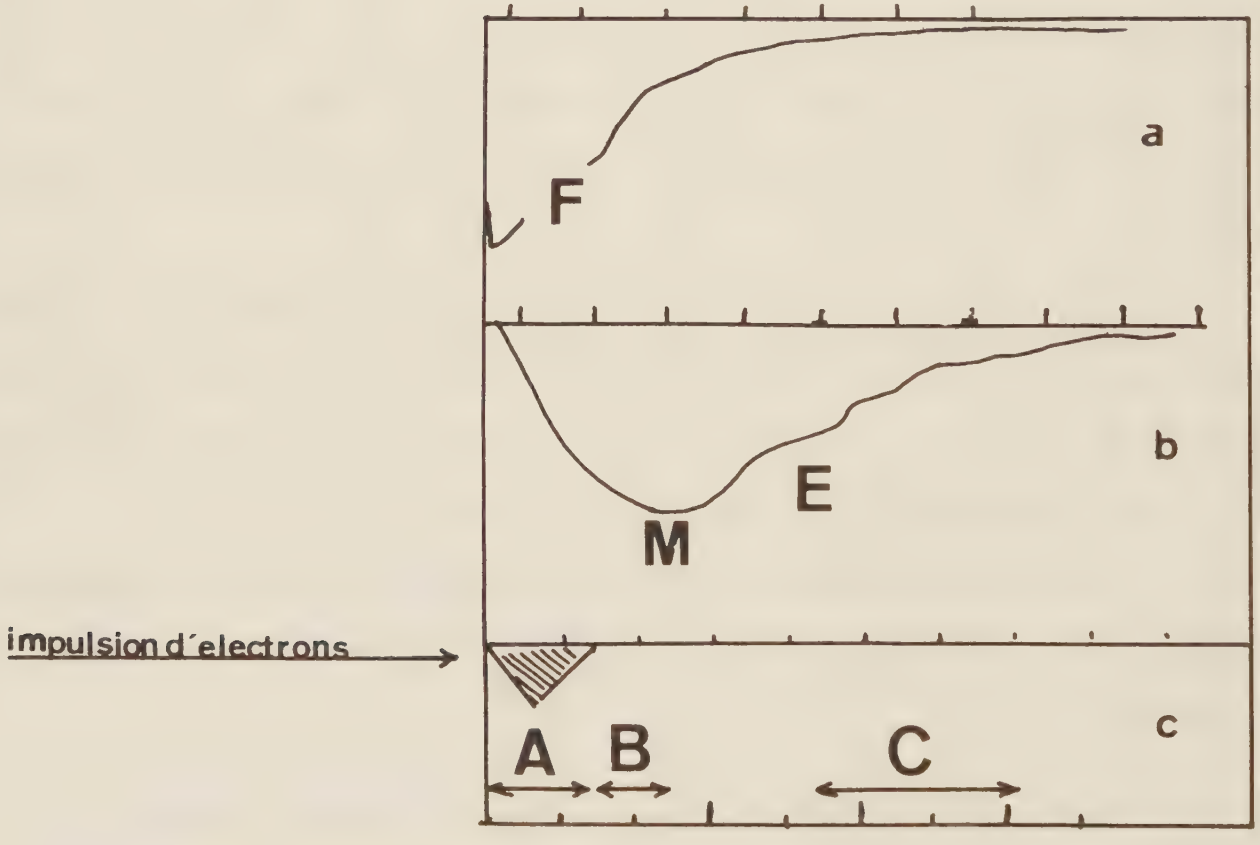
2) Région B : où a lieu le transfert d'énergie de He à O_2 pour former $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$.

Figure 20 : Présentation comparée sur une même base de temps de :

a) oscillogramme de l'émission
He^* ($3^3P \rightarrow 2^3S$) à 3889 Å dans l'hélium à 500 torrs

b) oscillogramme de l'émission
$O_2^{+*}(b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u)$ à 5602 Å dans le mélange
He = 500 torrs + O_2 = 0,5 torr

c) Schéma de l'impulsion d'électrons triangulaires.
Sur la figure sont aussi portés les différents points F, M, E, utilisés dans la discussion pour distinguer les régions A, B, C de l'oscillogramme a).



- Fig. 20 -

3) Région C : où la décroissance de l'émission de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$ apparaît expérimentalement comme étant du premier ordre ; cette région débute sensiblement en E.

La figure (20a) montre un enregistrement oscillographique de l'émission $He(3^4P \rightarrow 2^3S)$ à 3889 Å ; on peut se rendre compte que l'excitation de l'hélium par l'impulsion d'électrons dans la région A est instantanée, alors que l'excitation de O_2^+(fig. 20a) nécessite un transfert préalable d'énergie de l'hélium à l'oxygène moléculaire.

- Discussion

Région C : Considérons le schéma de réactions suivant :

(a) $O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + O_2 \rightarrow$ désexcitation

(b) $O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + He \rightarrow$ désexcitation

(c) $O_2^+(b^4\Sigma_g^-) \rightarrow O_2^+(a^4\Pi_u) + h\nu$ (5602 Å)

Pour simplifier l'écriture nous utiliserons la notation :

$$O_2^+(b^4\Sigma_g^-) \equiv O_2^{+*},\ O_2^+(a^4\Pi_u) \equiv O_2^+,$$

k_a, k_b, constantes de vitesses des réactions (a) et (b), et τ_o durée de vie radiative de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$.

L'équation cinétique de disparition de O_2^{+*} est alors :

$$\frac{d(O_2^{+*})}{dt} = -\left[O_2^{+*}\right]\left\{k_a\left[O_2\right] + k_b\left[He\right] + 1/\tau_o\right\} \qquad (1)$$

On vérifie expérimentalement que la décroissance de l'émission de O_2^{+*} à 5602 Å se fait selon une loi du premier ordre à partir du point E. La durée τ_e mesurée à 1/e de la décroissance du premier ordre dépend des pressions de O_2 et He.

Maintenant [He] constant = 500 torrs, et faisant varier $[O_2]$, on obtient une relation linéaire entre $1/\tau_e$ et O_2 (fig. 21).

Si O_2 est constant (0,5 torr), en faisant varier He de 100 à 700 torrs, on obtient de la même façon la figure (22).

La décroissance du premier ordre est de la forme :

$$[O_2^{+*}] = [O_2^{+*}]_E \exp - \left\{ k_a [O_2] + k_b [He] + 1/\tau_o \right\} (t - t_E)$$

$[O_2^{+*}]_E$ étant la concentration d'espèce excitée O_2^{+*} au point E (de coordonnées t_E et $[O_2^{+*}]_E$). $[O_2^{+*}]$ est proportionnel à l'intensité du courant du photomultiplicateur. Les droites des figures 2 et 3 correspondent à l'équation générale de STERN-VOLMER :

$$1/\tau_e = k_a [O_2] + k_b [He] + 1/\tau_o \qquad (2)$$

A partir de la pente des droites des figures (21) et (22) on obtient les constantes de vitesse :

$k_a = (7,5 \pm 2,5)\ 10^{-10}\ cm^3\ molécule^{-1}\ s^{-1}$

et

$k_b = (7 \pm 2,5)\ 10^{-14}\ cm^3\ molécule^{-1}\ s^{-1}$

La droite A de pente k_a, fig. 21 correspond à l'équation (2) avec O_2 variable et k_b [He] constant. Elle coupe donc l'axe des ordonnées à une valeur :

$$\overline{OC} = 1/\tau_o + k_b [He] \qquad (3)$$

De la même façon, la droite B de pente k_b coupe l'axe des ordonnées à une valeur :

$$\overline{OD} = 1/\tau_o + k_a [O_2] \qquad (4)$$

La connaissance de τ_o, durée de vie radiative de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$ dans la transition $(b^4\Sigma_g^-) \rightarrow (a^4\Pi_u)$ doit donc permettre de vérifier à partir des valeurs de $\overline{OC}$ et $\overline{OD}$ les ordres de grandeur de k_a et k_b déjà obtenues à partir des pentes des droites A et B.

Variation de la durée de vie mesurée, τ_e, de $O_2^+(b\,^4\Sigma_g^- \rightarrow a\,^4\Pi_u)$ en fonction de la pression partielle de O_2, avec He = 500 torrs; —o— à 560,2 nm, —X— à 557,7 nm où une faible émission due à $O(^1S)$ se superpose à celle due à O_2^+.

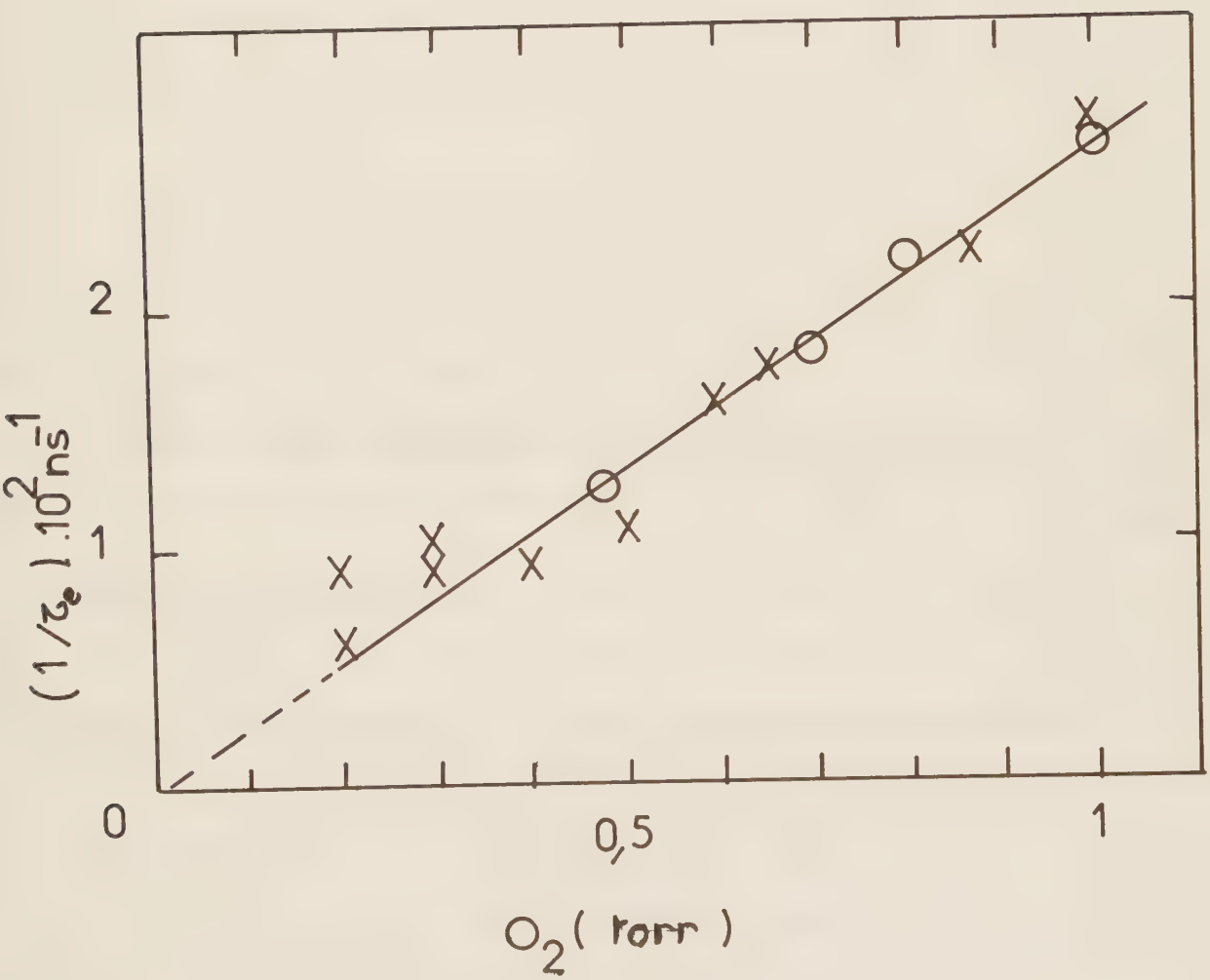


Fig 21

Variation de la durée de vie mesurée, τ_e, de $O_2^+ (b^4\Sigma_u \rightarrow a^4\Pi_u)$ en fonction de la pression partielle de He avec O_2 = 0,5 torr.

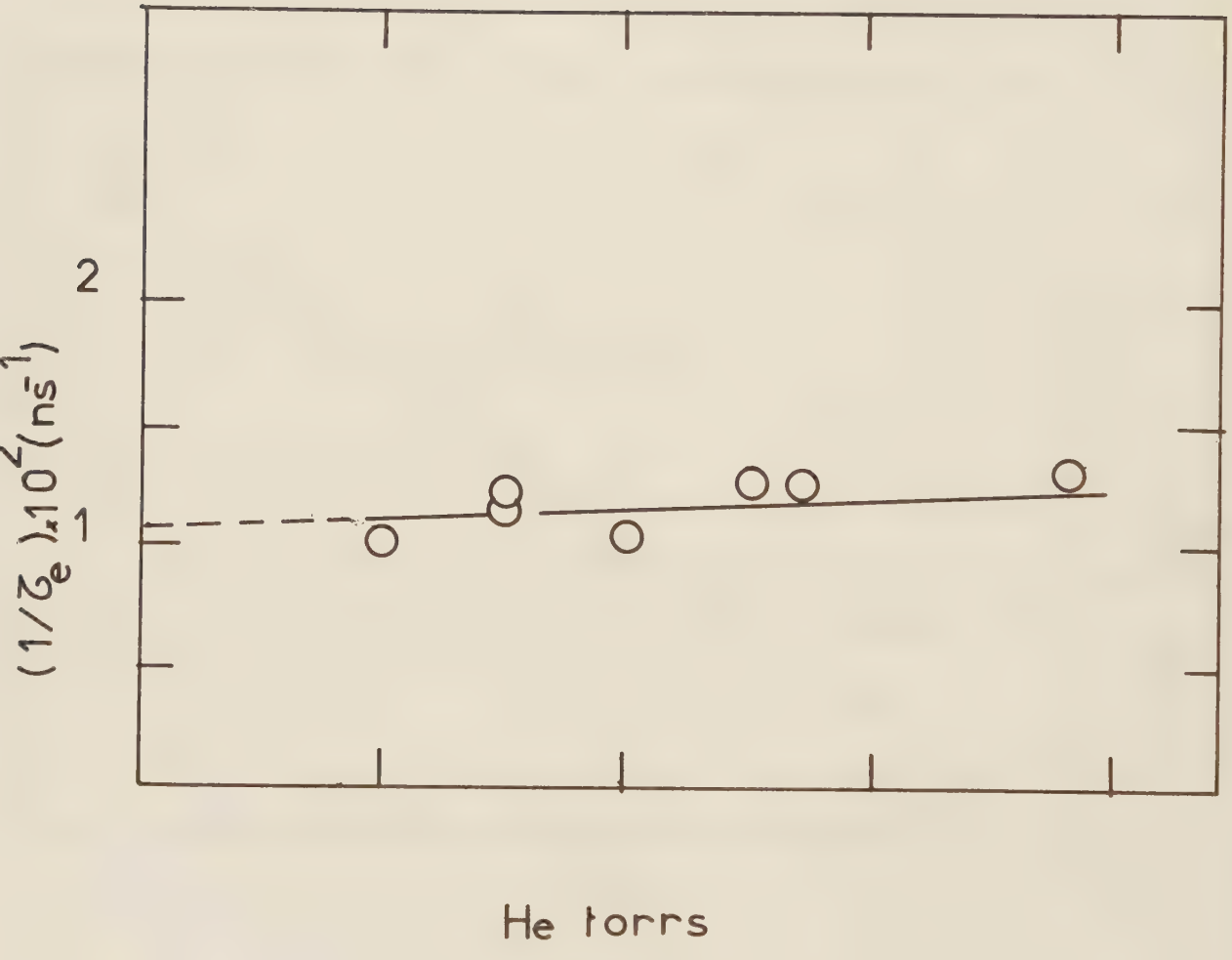


fig 22

Mesure de la durée de vie radiative de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$.

Pour mesurer la durée de vie radiative τ_o, nous avons excité directement, sans transfert d'énergie par He, de l'oxygène moléculaire à des pressions comprises entre 0,05 et 0,85 torr. L'émission lumineuse est environ 5 fois moins intense que dans les expériences précédentes, et l'importance du bruit par rapport au signal augmente l'imprécision dans la mesure des durées τ_e de décroissance à 1/e. La représentation de STERN-VOLMER (fig. 23) conduit à $\tau_o = (800 \pm 300)\ 10^{-9}$ s, valeur proche de celle obtenue par JEUNEHOMME[52] (1100.10^{-9} s). Toutefois, la forte imprécision sur la valeur de τ_o n'influe pas sur la relation (4) car $1/\tau_o$ est très petit devant $k_a\ O_2$; on obtient ainsi :

$$k_a = (7 \pm 1)10^{-10}\ cm^3\ molécule^{-1}\ s^{-1}$$

La droite A passant très près de l'origine, dans l'intervalle d'imprécision des mesures de τ_e, l'usage de la relation (3) permet seulement d'affirmer que $1/\tau_o + k_b [He]$ est inférieur ou égal à l'incertitude expérimentale.

Région B : L'existence d'un maximum M dans l'émission de O_2^{+*} (Fig. 20b), apparaissant environ 10^{-7} s après la fin de l'impulsion d'électrons, implique qu'il y a un transfert d'excitation de l'hélium à O_2, les espèces excitées de l'hélium transférant leur énergie pouvant être : He^+, He_2^+, $He(3^3P)$, $He(2^1S)$, $He(2^3S)$, He_2^*.

Dans l'hypothèse où ce transfert serait le fait d'une de ces espèces seulement désignée par X^*, on écrirait :

(d) $X^* + O_2 \longrightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + X$

réaction avec laquelle doivent entrer en compétition dans le cas général, la désexcitation radiative de X^* se faisant avec une durée

Variation de la durée de vie mesurée τ_e de $O_2^+ (b^4\Sigma \rightarrow a^4\Pi_u)$ dans l'oxygène pur, en fonction de la pression.

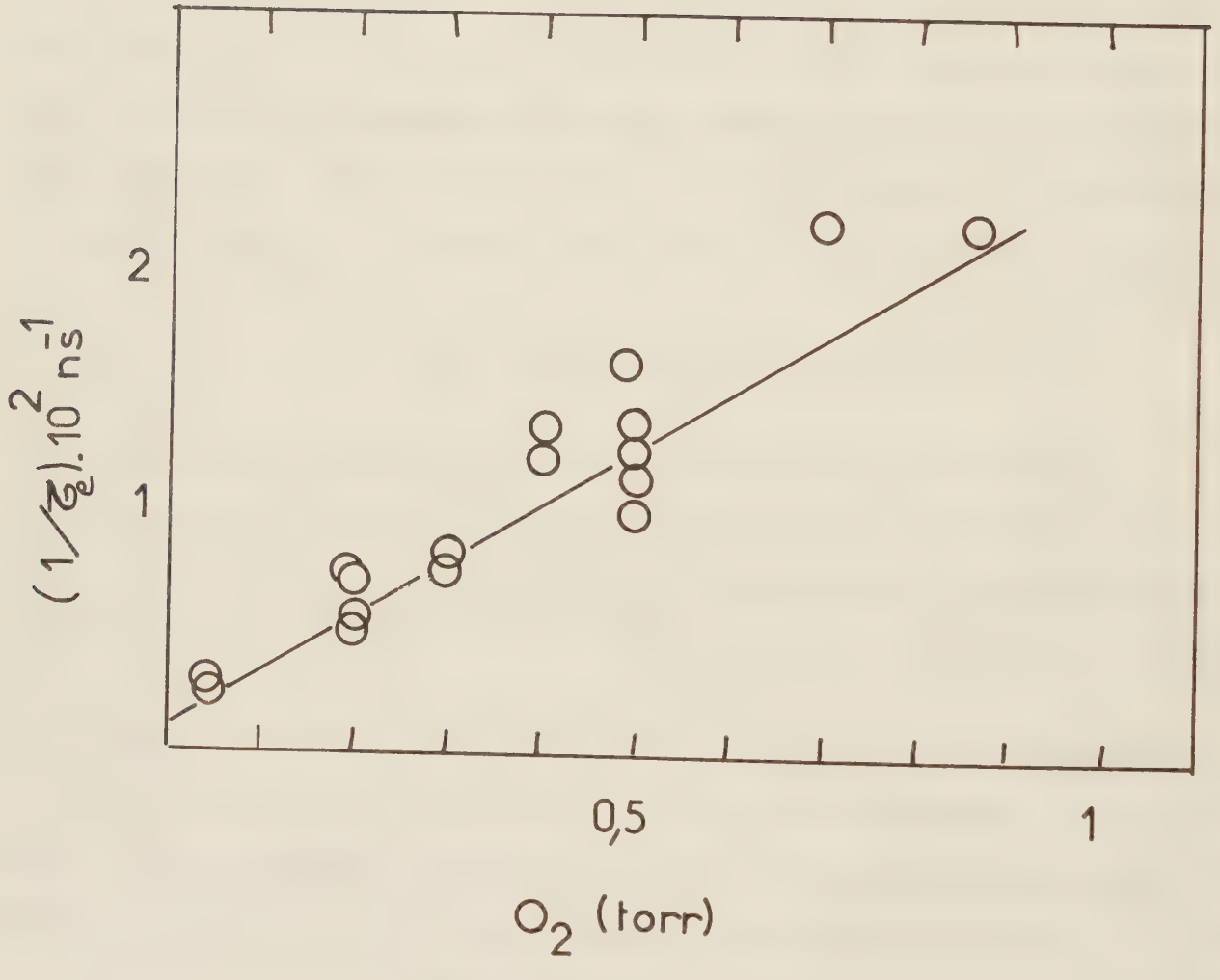


fig 23

caractéristique τ_r, et les désexcitations collisionelles par des espèces M_j autres que O_2 :

(e) $X^* + M_j \xrightarrow{k_j} M_j^* + X.$

M_j^* ne possédant pas une énergie suffisante pour conduire à O_2.

$$\frac{d[X^*]}{dt} = -[X^*]\left\{k_d[O_2] + \sum_j k_j [M_j] + \frac{1}{\tau_r}\right\}$$

conduisant à :

$$[X^*] = [X^*]_i \cdot \exp\left\{-k_d[O_2] - \sum_j k_j [M_j] - \frac{1}{\tau_r}\right\} t \qquad (5)$$

où $[X^*]_i$ est la concentration en espèces excitées immédiatement après l'impulsion d'électrons ; elle ne dépend que de la pression d'hélium, l'énergie déposée par l'impulsion d'électrons étant toujours la même à pression d'hélium constante.

Au point M, maximum d'émission de O_2^+, on a égalité entre les vitesses de formation de O_2^{+*} et sa disparition. Si la pureté de l'hélium est suffisante, les espèces M_j se réduisent au seul hélium, et on peut écrire :

$$k_d[O_2][X^*] = [O_2^{+*}]\left[k_a[O_2] + k_e[He] + 1/\tau_o\right]$$

Remplaçant $[X^*]$ par son expression (5) et appelant $[O_2]_u$, t_u, $[O_2^{+*}]_u$ les valeurs au maximum M pour un mélange O_2 + He $_u$ considéré ($[He]$, et par suite $[X^*]_i$ est gardé constant dans toutes les expériences), on a :

$$k_d \times [O_2]_u \times [X^*]_i \cdot \exp\left\{-\left(k_d[O_2]_u + k_j[M_j] + 1/\tau_r\right) t_u\right\} =$$

$$[O_2^{+*}]_u \times \left[k_a[O_2]_u + k_b[He] + 1/\tau\right] \qquad (6)$$

En effectuant les rapports deux à deux des expressions (6) à $[O_2]_u$ variables avec $[He]$ constant, et en mesurant $[O_2^{+*}]_u$ proportionnel au signal électrique maximum au point M des oscillogrammes, on obtient :

$k_d = (5,5 \pm 2,5)\ 10^{-10}\ cm^3\ molécule^{-1}\ s^{-1}$

En fait le processus de transfert d'énergie de He à O_2 est très complexe et mérite d'être discuté en détail. Nous dirons seulement que la constante de vitesse k_d est en accord avec celle donnée par CHER[53], pour la réaction du type PENNING :

$He(2^3S) + O_2 \longrightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + He + e^-$ ($k = 3,6\ 10^{-10}\ cm^3\ molécule^{-1}\ s^{-1}$)

mais d'autres espèces telles que He_2^+ pourraient intervenir comme nous le verrons dans la discussion qui suit.

Discussion du mécanisme de formation de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$.

Dans le mélange gazeux constitué d'hélium additionné de faibles quantités d'oxygène, les espèces susceptibles à priori de pouvoir transférer leur énergie pour former $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$ sont (Fig. 24) :

$He(2^3S)$, $He(2^1S)$, He^*, He_2^*, He^+, He_2^+

He^* représentant des niveaux d'énergie supérieurs aux métastables 2^3S et 2^1S, et He_2^* des états excités moléculaires.

Examinons de plus près ces différents cas :

1) L'ion He^+ peut être éliminé, car le transfert de charge conduit principalement[55] à la dissociation suivant :

$$He^+ + O_2 \longrightarrow He + O^+ + O \qquad (1)$$

ou à la formation de l'état excité $O_2^+(c^4\Sigma_u)$

2) Les deux métastables $He(2^3S)$ et $He(2^1S)$ peuvent former $O_2(b^4\Sigma_g^-)$ par la réaction de PENNING :

$$He^m + O_2 \longrightarrow He + O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + e^- \qquad (2)$$

dont la constante de vitesse est de l'ordre de 2.10^{-10} cm^3 molécule^{-1} s^{-1} (53)(56). Ne connaissant pas en fonction du temps et dans nos conditions expérimentales, le spectre d'énergie des électrons, on ne peut préciser la proportion des deux métastables. Nous ne pouvons pas davantage discuter valablement de la réaction de conversion :

$$He(2^1S) + e^- \longrightarrow He(2^3S) + e^- \qquad (3)$$

malgré la valeur élevée de sa section efficace ($\sigma = 3.10^{-14}$ cm^2) mesurée par PHELPS(57).

Nous désignons donc par He^m l'ensemble en proportions inconnues de $He(2^3S)$ et $He(2^1S)$.

3) Les autres états excités de l'hélium, He^*, outre qu'ils ont des énergies supérieures au niveau dissociatif de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$, seront désexcités en quelques nanosecondes vers les métastables, radiativement ou par collisions, étant données nos conditions expérimentales de pression.

4) Considérons maintenant le cas de He_2^+. COLLINS, ROBERTSON et coll. étudiant également les transferts d'excitation de l'hélium à l'oxygène par une autre technique, concluent dans de nombreux articles(58)(61) que, dans leur conditions expérimentales, He_2^+ peut être un précurseur de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$.

Il faut souligner toutefois que ces auteurs expliquent le transfert de charge par une quasi résonance entre l'ion $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$ (s'étendant de 18,2 à 20,7 eV) et l'état fondamental de l'ion He_2^+,

mais adoptent pour ce dernier des valeurs d'énergie toujours différentes et qui croissent au fur et à mesure de leurs publications de 17 eV[62] à 23,1 eV[63] !

En fait la valeur la plus généralement admise pour He_2^+ se situe entre 22 eV[64] et 23,2 eV[65]. Ainsi par extrapolation de la série de RYDBERG ($p\pi \longrightarrow 2s\sigma$) $^3\Sigma_u^+$ de He_2, nous avons trouvé pour le fond du puits de potentiel de He_2^+ 22,4 ou 21,8 eV suivant que l'on prend pour l'énergie de dissociation de He_2 ($2s\sigma\,^3\Sigma_u^+$) la valeur de MULLIKEN[66] ou celle de GINTER[67]. Toutes ces valeurs de He_2^+ sont nettement supérieures à l'énergie de dissociation de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$. Avec 21,8 eV l'état $^2\Sigma_g^-$ de O_2^+ dissociant à 22,0 $\pm$ 0,2 eV[5] pourrait être peuplé mais on ne connaît aucune émission issue de cet état. Quant à l'état $c^4\Sigma_u^-$, il paraît trop haut en énergie (24,6 eV) pour être atteint.

Ainsi, pour que He_2^+ puisse réellement être un précurseur de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$, le transfert de charge devrait se faire en chocs triples ou par l'intermédiaire d'un complexe de durée de vie suffisamment longue pour que l'énergie se répartisse entre les divers degrés de liberté et que l'excès d'énergie soit emporté par les fragments de dissociation sous forme d'énergie cinétique.

Ne pouvant exclure à priori cette possibilité, seule l'inefficacité relative de formation de He_2^+ nous autoriserait à éliminer l'intervention de He_2^+ dans la formation de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$.

Deux processus peuvent conduire à He_2^+ :

a) le processus HORNBECK-MOLNAR[65] :

$$He^* + He \longrightarrow He_2^+ + e^- \qquad (4)$$

ou He^* représente les niveaux n = 3 d'énergie supérieure ou égale à $He(3^3P)$[68]. Bien que ne connaissant pas le spectre de dégradation

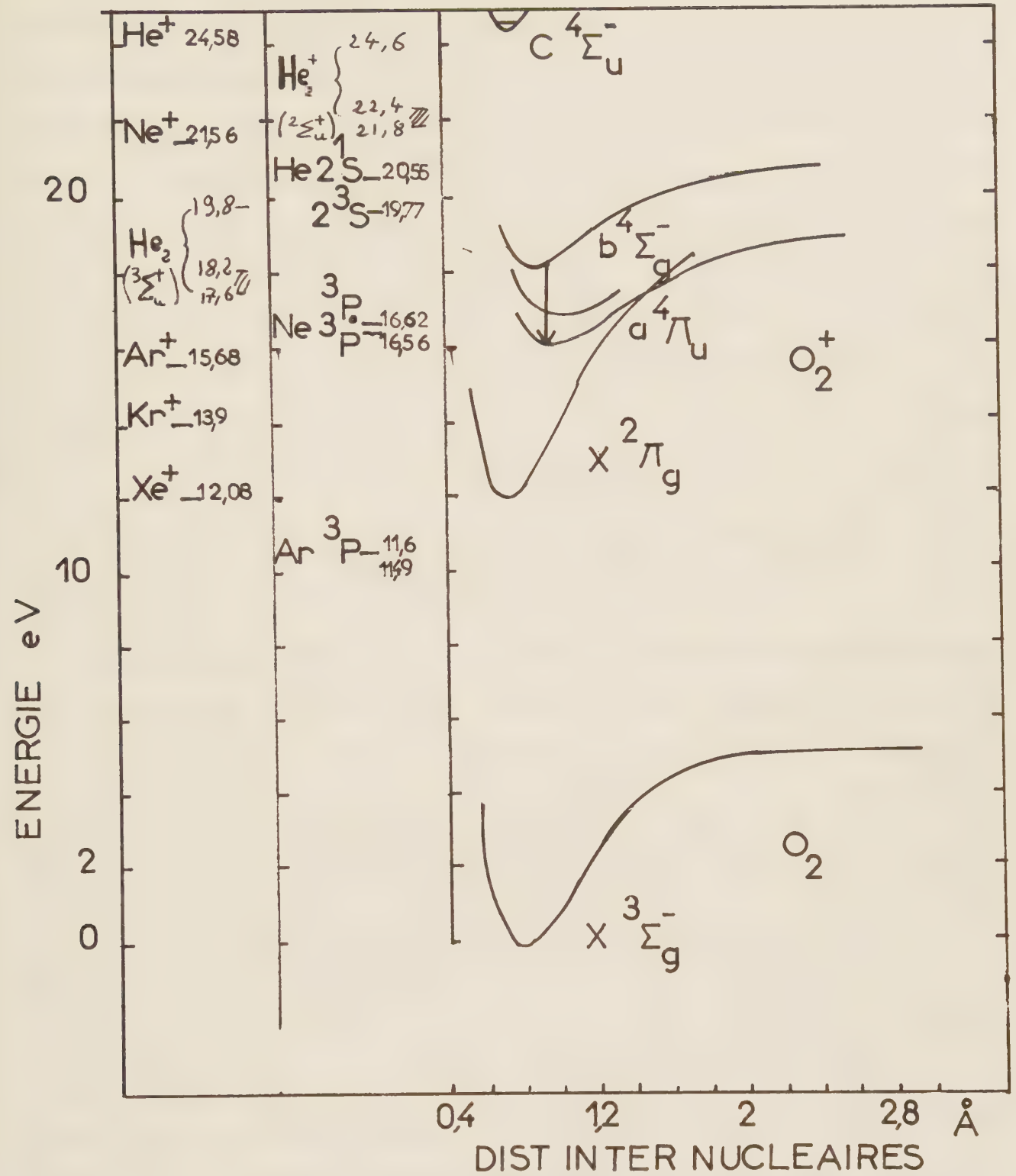

He+ 24,58
Ne+ 21,56
Ar+ 15,68
Kr+ 13,9
Xe+ 12,08
He2 19,8 18,2 17,6
He2+ 24,6 22,4 21,8
He 2 1S 20,55
2 3S 19,77
Ne 3P 16,62 16,56
Ar 3P 11,6 11,9
C 4Σu-
b 4Σg-
a 4Πu
X 2Πg
O2+
O2
X 3Σg-
20
10
2
0
ENERGIE eV
0,4
1,2
2
2,8
Å
DIST INTER NUCLEAIRES

fig 24

d'énergie des électrons, la comparaison d'une part des courbes de sections efficaces d'excitation de l'hélium par les électrons [69], d'autre part des constantes de vitesse des réactions HORNBECK-MOLNAR pour les niveaux 3^3P, 3^1P, 3^3D, 3^1D [68] incite à penser que l'état 3^1P est le plus efficace et on peut difficilement négliger le produit $\sigma_{(3^1P)} \times k_4$ devant $\sigma_{(He^m)} \times k_2$ tout au moins au temps 0.

b) La formation de He_2^+ par réaction en chocs triples :

$$He^+ + 2He \longrightarrow He_2^+ + He \qquad (5)$$

paraît pouvoir être négligée dans notre cas. En effet sa constante de vitesse est $6{,}6.10^{-32}$ cm^6 molécule^{-2} s^{-1} et le rapport

$$\frac{k_4(He\ 3^1P) \times 22\,400 \times 760}{k_5 \times 6 \times 10^{23} \times P} \times \frac{\sigma_{(3^1P)}}{\sigma_{(He^+)}}$$

(P exprimé en torr) varie de 12 à 2,5 pour des pressions d'hélium allant de 100 à 500 torrs, en prenant égal à 1/10 le quotient $\frac{\sigma_{(3^1P)}}{\sigma_{(He^+)}}$ [69][71]. Il faut ajouter que les ions He^+ réagissent également avec O_2 par la réaction (1) et sont neutralisés par les électrons, ce qui augmente encore l'efficacité relative de (4) vis-à-vis de (5).

5) Enfin les molécules He_2^* peuvent être formées par réactions en chocs triples :

$$He^* + 2He \longrightarrow He_2^* + He \qquad (6)$$

où He^* représente les états inférieurs à $He(3^3P)$ [72], mais les constantes de vitesse sont très faibles (de l'ordre de 10^{-34} - 10^{-33} cm^6 molecule^{-2} s^{-1} [72][73] ou par neutralisation de He_2^+, réaction dont nous ne pouvons apprécier l'importance.

En résumé, on peut dire, dans l'état présent de nos connaissances, que le transfert d'énergie de l'hélium à l'oxygène met en jeu probablement les espèces métastables $He(2^4S)$ et $He(2^1S)$. Des transferts à partir d'autres espèces ont été examinées. Parmi elles, He^+ et He^* paraissent pouvoir être rejetées ; pour d'autres, He_2^+ et He_2^* notamment, le manque d'information sur le spectre de dégradation d'énergie des électrons ainsi que sur la possibilité même et sur la vitesse de la réaction de transfert par ces espèces, ne nous permet pas d'exclure leur participation à la formation de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$, ni surtout d'en évaluer l'importance.

V OBSERVATION RESOLUE DANS LE TEMPS DE L'ABSORPTION DES IONS $CO_2^+(X^2\Pi_g)$, $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ et $N_2O^+(X^2\Pi_i)$.

Les spectres d'absorption des états fondamentaux des ions sont mal connus, HERZBERG[33] a observé pour la première fois ceux des ions N_2^+, CO_2^+, CO^+, formés dans une décharge impulsionnelle.

L'excitation de CO_2 et N_2 par (R.E.), nous a permis d'observer cinétiquement, l'émission suivie de l'absorption, dans les transitions :

$CO_2^+(A^2\Pi_u \leftrightarrow X^2\Pi_g)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^2\Sigma_g^+)$, $N_2O^+(B^2\Sigma^+ \quad X^2\Pi_{(i)})$.

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour les précédentes expériences de R.E.[38], en ajoutant un arc au xénon de 400 W, à haute pression, placé à l'entrée de la cuve à réflexions multiples, et servant de source de lumière continue pour observer l'absorption.

Le parcours d'absorption est réglé à 10 m et le signal est reçu par un photomultiplicateur XP 1010 relié à un oscillographe

RIBET-DESJARDINS 204 A dont la bande passante à 3 dB est de 30 mégaherz. Le canon utilisé dans cette expérience est le Fébétron 600 keV, 3 ns.

La sensibilité du photomultiplicateur étant proche de son maximum vers 4000 Å, nous avons choisi d'étudier en émission et en absorption, la bande (4-8) à 4340 Å de la transition $CO_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$ tout en vérifiant que le phénomène restait identique à celui observé sur la bande (0-0) à 3510 Å, mais avec un rapport signal sur bruit moins favorable.

L'ordre de grandeur de la durée de vie radiative τ_o de $CO_2^+(A^2\Pi_u)$ est connu ; il varie entre 100 et 147 ns selon les auteurs[39, 41].

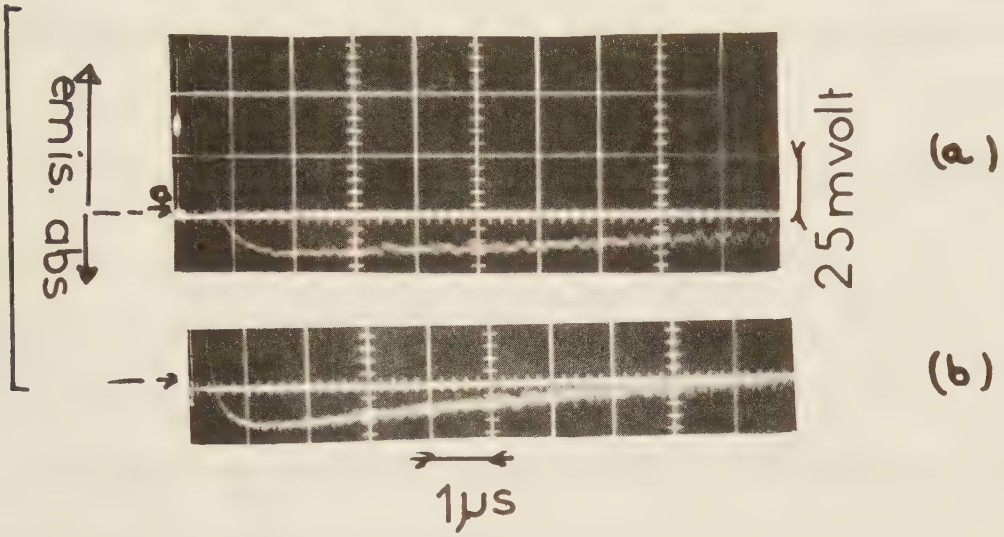
La figure 25, représente l'oscillogramme d'émission obtenu par excitation de CO_2 présent dans la cuve à une pression de 0,5 torr ; de cette courbe on voit que la constante de temps de décroissance de l'émission est alors à $\tau_e = 90 \pm 20$ ns.

En allumant l'arc au xénon, il est possible d'enregistrer en plus de l'émission $CO_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$[39, 41] l'absorption $CO_2^+(A^2\Pi_u \leftarrow X^2\Pi_g)$. Nous avons essayé de reproduire par le calcul la forme des oscillogrammes (a, b) (fig. 25). L'intensité lumineuse fournie par l'arc au xénon est I_o, à l'entrée de la cuve, et I_{tr} à la sortie, avec :

$$I_{tr} = I_o \exp(-\beta.\ell.N(t))$$

où ℓ est le parcours optique, β le coefficient d'absorption moyen, et N(t) la concentration d'ions dans l'état fondamental qui est une fonction du temps.

enregistrement de l'émission de CO_2^+ excité
suivie de l'absorption de l'état fondamental



enregistrement de l'émission à 50 ns. cm^{-1}

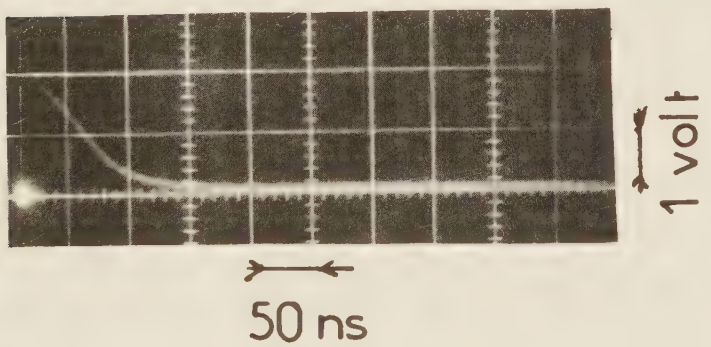


fig 25

L'intensité lumineuse I_{em} due à l'émission ($A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$), produit un signal qui décroît expérimentalement selon une loi du premier ordre :

$I_{em} = I_{max} \exp(-t/\tau_e)$; I_{max} représente l'intensité maximum de l'émission, qui dans notre dispositif expérimental est faite telle que $I_{max} = 100\ I_o$.

L'intensité lumineuse totale, I_{tot}, reçue par le monochromateur est donc :

$$I_{tot} = I_{max} \exp(-t/\tau_e) + I_o \exp(-\beta.l.N(t)) \qquad (1)$$

où N(t) concentration d'ions dans l'état fondamental est une fonction décroissante du temps au-delà de 10^{-6} s. Le peuplement de l'état fondamental dû à l'émission ($A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$) est terminé à 99% après 3.10^{-7} s.

Les ions $CO_2^+(X^2\Pi_g)$ peuvent disparaître par recombinaison dissociative avec les électrons, ou être transformés en molécules stables de CO_2, si l'excès d'énergie est transféré à un troisième corps.

Les réactions suivantes doivent être envisagées :

1) $CO_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightarrow CO_2^{**}$ (état de Rydberg) dissociation (CO + O)

2) $CO_2^+(X^2\Pi_g) + e^- + CO_2 \rightarrow CO_2 + CO_2$

3) $CO_2^+(X^2\Pi_g) + e^- + e^- \rightarrow CO_2 + e^-$

4) $CO_2^+(X^2\Pi_g) \rightarrow$ diffusion $\rightarrow$ parois

Notre expérience ayant lieu à basse pression et à faible concentration d'ions et d'électrons, les réactions 2) et 3) sont négligeables devant 1). De même la disparition de CO_2^+ par diffusion (réaction 4) peut être négligée dans les temps auxquels ont lieu nos observations ($t < 10$ µs), en raison des grandes dimensions de la cuve (diamètre 8 cm,

longueur 45 cm), comparées au libre parcours moyen à 0,5 torr. Rien n'est connu de l'importance de la diffusion ambipolaire dans nos conditions expérimentales ; ce phénomène pourrait être très important au cours de l'excitation, alors que la température des électrons est grande.

Par ailleurs nous avons pu observer spectroscopiquement à 6465 Å la bande (0-0) du système ($d^3\Delta \rightarrow a^4\Pi$) de CO excité, ce qui est un argument favorable à (1). En supposant que la réaction (1) soit le mode principal de disparition de $CO_2^+(X^2\Pi_g)$ nous pouvons écrire :

$\frac{d(N(t))}{dt} = -\alpha[N(t)][n_e]$, puisque la concentration d'ions est voisine de celle, $[n_e]$, des électrons secondaires on a $[N(t)] = [n_e]$ et l'intégration de l'équation précédente conduit à : $1/[N(t)] = \alpha t + 1/[N_o]$, $[N_o]$ étant la concentration des ions dans leur état fondamental ($X^2\Pi_g$) atteinte à la fin de l'émission ($A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$).

L'analyse par chromatographie montre que le taux de décomposition par impulsion est de 3.10^{-3} pour une pression de CO_2 de 0,5 torr, on a ainsi une limite inférieure de 5.10^{13} ion cm^{-3} pour N_o.

On sait[74][75] que le coefficient de recombinaison α est $\leq 3.10^{-7}$ $cm^3.ion^{-1}s^{-1}$. A partir de ces limites et en recherchant à l'aide d'un ordinateur les effets des variations de $[N_o]$, β et α sur l'équation (1), nous avons tracé la courbe calculée la plus proche de la courbe expérimentale (fig. 26). Cette courbe correspond aux valeurs : $N_o \simeq 10^{14}$ ion. cm^{-3}, β 140 cm^{-1} atm^{-1} et : $10^{-9} < \alpha < 10^{-8}$ cm^3 $ion^{-1}s^{-1}$. L'imprécision due au rapport signal sur bruit < 5 dans la région d'absorption de l'oscillogramme, ne permet de considérer ces valeurs, que comme des ordres de grandeur. En particulier, le coefficient d'extinction réel ne peut être mesuré que si

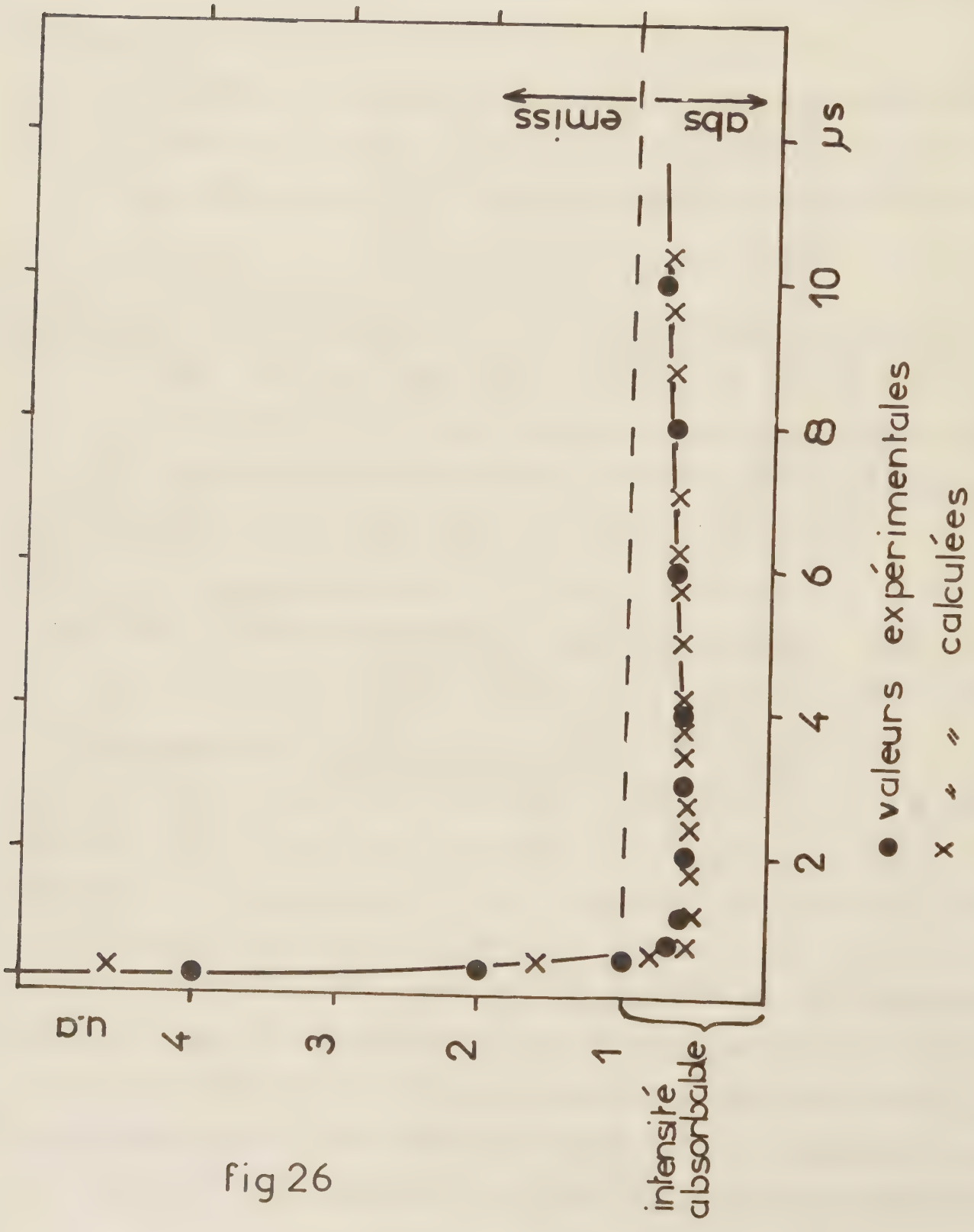

u.a
4
3
2
1
intensité absorbable
abs
emiss
µs
2
4
6
8
10
● valeurs expérimentales
x " " calculées

fig 26

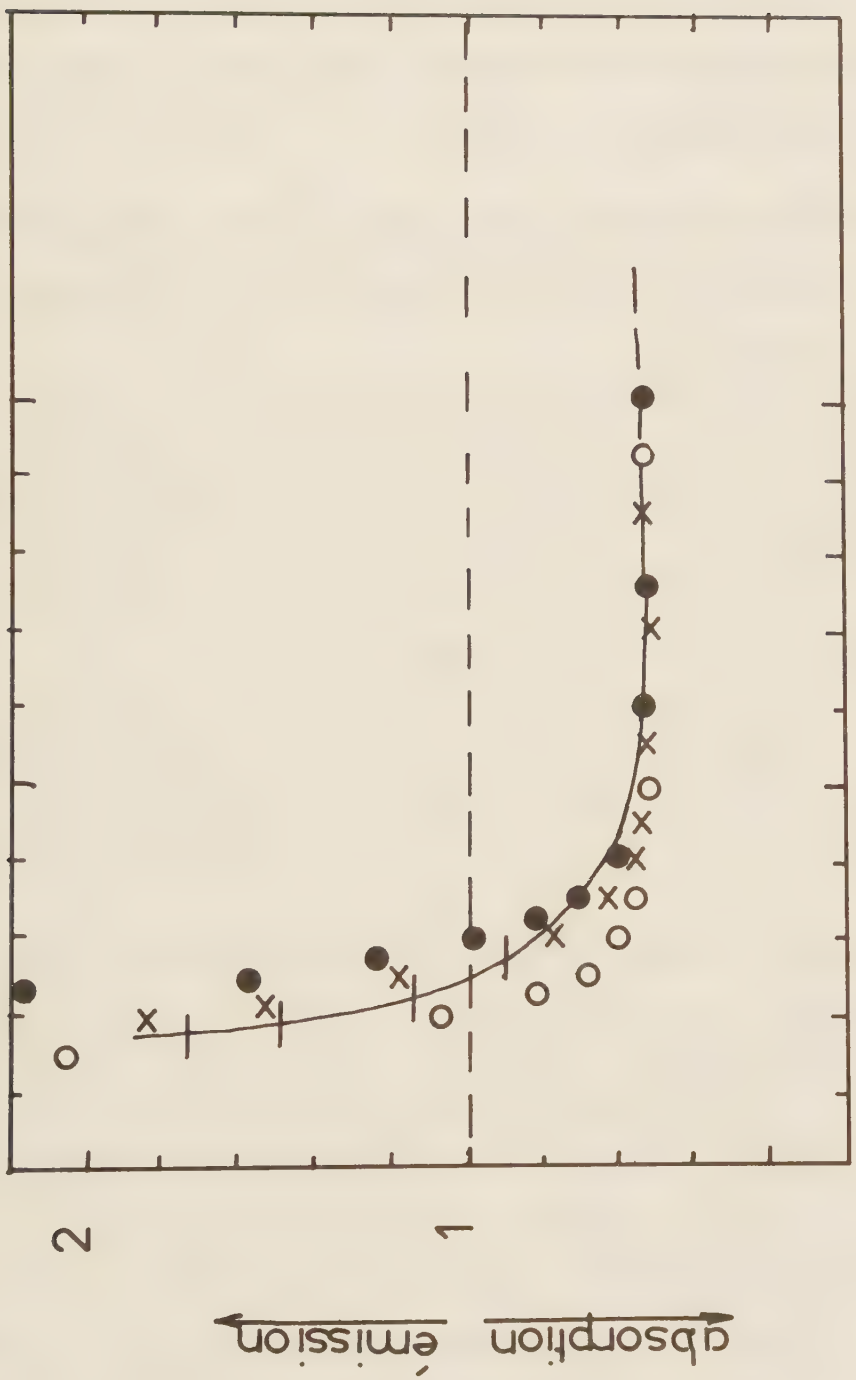

absorption émission
2
1
1
2
μs
-x- valeurs expérimentales
-●- " " calculées
1/2σ = 0,9 . 10⁻⁷ s⁻¹
-○- 1/2σ = 1,3 10⁻⁷ s⁻¹

fig 27

la résolution spectrale est égale à la largeur des bandes de vibration de CO_2^+, ce qui n'est pas le cas dans notre expérience en absorption, où seul l'ensemble des bandes = 0, ± 1, ± 2 ... est résolu. La figure 27 montre un agrandissement du signal et des résultats de calcul pour $1/\tau_e$ variant de $0,9.10^{-7} s^{-1}$ à $1,3.10^{-7} s^{-1}$ limites de l'intervalle d'erreur expérimentale sur la constante de décroissance de la fin de l'émission autour de 300 ns.

La valeur moyenne $\alpha = 5.10^{-9}$ cm^3 $ion^{-1} s^{-1}$ que nous trouvons est plus faible que celle $\alpha = 4.10^{-7}$ mesurée par BIONDI[74] et $\alpha = 3.10^{-7}$ donnée par SHIMIZU[75].

On sait, selon HASTED[76] et O'MALLEY[77] que α est une fonction de T_e, température de l'électron et T_v température de vibration de l'ion, de la forme :

$$\alpha_{(T_e, T_c)} \sim T_e^{-1/2}(1 - \exp(-h\nu/kT_v))$$

En supposant $T_e = T_v$ au temps ($t > 10^{-6}$ s) où nous observons la disparition de $CO_2^+(X^2\Pi_g)$, on voit que pour T_v petit : $\alpha \sim T_e^{-1/2}$, et pour T_v grand : $\alpha \sim T_e^{-3/2}$.

Il apparaissait donc que la valeur de α mesurée dans nos conditions expérimentales pouvait être celle relative à une température élevée. Avec une résolution spectrale permettant de séparer tout le système de vibration de $CO_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$ nous avons mesuré une température de vibration $T_v = 6500 \pm 500°K$ pour une pression totale de CO_2 de 0,5 torr. Il apparaît donc que notre valeur $\alpha = 5.10^{-9}$ cm^3 ion^{-1} s^{-1} est approximativement dans le rapport $T_v^{-3/2}$ avec celle $\alpha = 4.10^{-7}$ $cm^3 ion^{-1} s^{-1}$ donnée par BIONDI[74] à 300°K. Il reste cependant à s'assurer que $T_e \simeq T_v$, pour $P_{(CO_2)} = 0,5$ torr au-delà de 10^{-6} s ; on peut pour cela considérer comme le fait

PLATZMAN[5], que la thermalisation des électrons se fait en un temps $\theta = 0{,}76.10^{-7}$ x torr^{-1} seconde, par eV perdu en-dessous de l'énergie d'ionisation, ce qui conduit dans notre cas à $\theta = 2.10^{-6}$ s. Nous avons fait des observations semblables pour N_2 dans les transitions d'émission et d'absorption $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$. L'absorption de $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ à 3914 Å dure pendant 5.10^{-5} s (fig. 30). Des cascades faisant intervenir de nombreux modes de formations de $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ rendent les calculs plus délicats que pour CO_2^+.

- Mesure de la température au cours de la fluorescence à partir de la population des niveaux vibrationnels de CO_2^+.

Nous avons mesuré la température vibrationnelle de CO_2^+ au cours des émissions produites par excitation de mélanges $[CO_2 + He]$, où la pression de CO_2 est gardée constante (1 torr), et où la pression d'hélium varie de 0 à 760 torrs.

Notre résolution spectrale nous permet de séparer les bandes de vibration de CO_2^+, et de mesurer leurs intensités relatives (§ II, fig. 12). On sait que les intensités des bandes obéissent à la loi de répartition :

$$I_{(v',v'')} = D.N_{(v')} \cdot \nu^4_{(v',v'')} \cdot S_{(v',v'')}$$

où D est une constante dépendant de la géométrie du système d'observation, $N_{(v')}$ est la population dans l'état supérieur, $\nu_{(v',v'')}$ la fréquence en cm^{-1}, $S_{(v',v'')}$ la force de la bande.

Pour une répartition de BOLTZMANN on a :

$$N_{(v')} = \frac{N}{Q_v(T)} \exp\left\{- G_{(v')} \cdot hc/k_T\right\}, \text{ où N est le nombre}$$

d'espèces moléculaires dans l'état électronique donné et $Q_v(T)$ la fonction de partition vibrationnelle.

On a alors :

$$L_n \left(\frac{I}{\nu^4 . S}\right)_{(v',v'')} = - \frac{G(v')}{0,6925T} + \text{cste} \qquad (I)$$

$S_{(v',v'')} = R_e^2(\bar{r}_{(v',v'')}) \cdot q_{(v',v'')}$, ou $q_{(v',v'')}$ est le facteur de FRANCK-CONDON, et Re le moment de transition électronique que l'on pourra considérer ici comme constant dans le système des bandes vibrationnelles de CO_2^+.

$G(v') = \omega(v + 1/2)$, les valeurs de ω, $q_{(v',v'')}$ et $\nu_{(v',v'')}$ sont tirées de la littérature[39][82][83].

En normalisant par rapport aux bandes $\Delta v = 0$, et en portant $L_n \left(\frac{I}{\nu^4 . S}\right)$ en fonction de G(v'), on obtient des droites (fig. 28) dont les pentes sont directement reliées à la Température T par la relation (I).

La figure 28, montre que la température vibrationnelle observée, lorsque CO_2 seul (1 torr) est excité, atteint 6700°K pendant la fluorescence au cours des 100 premières nanosecondes. La dilution de CO_2 par He abaisse la température vibrationnelle jusqu'à 450°K valeur proche de la température ambiante (fig. 28).

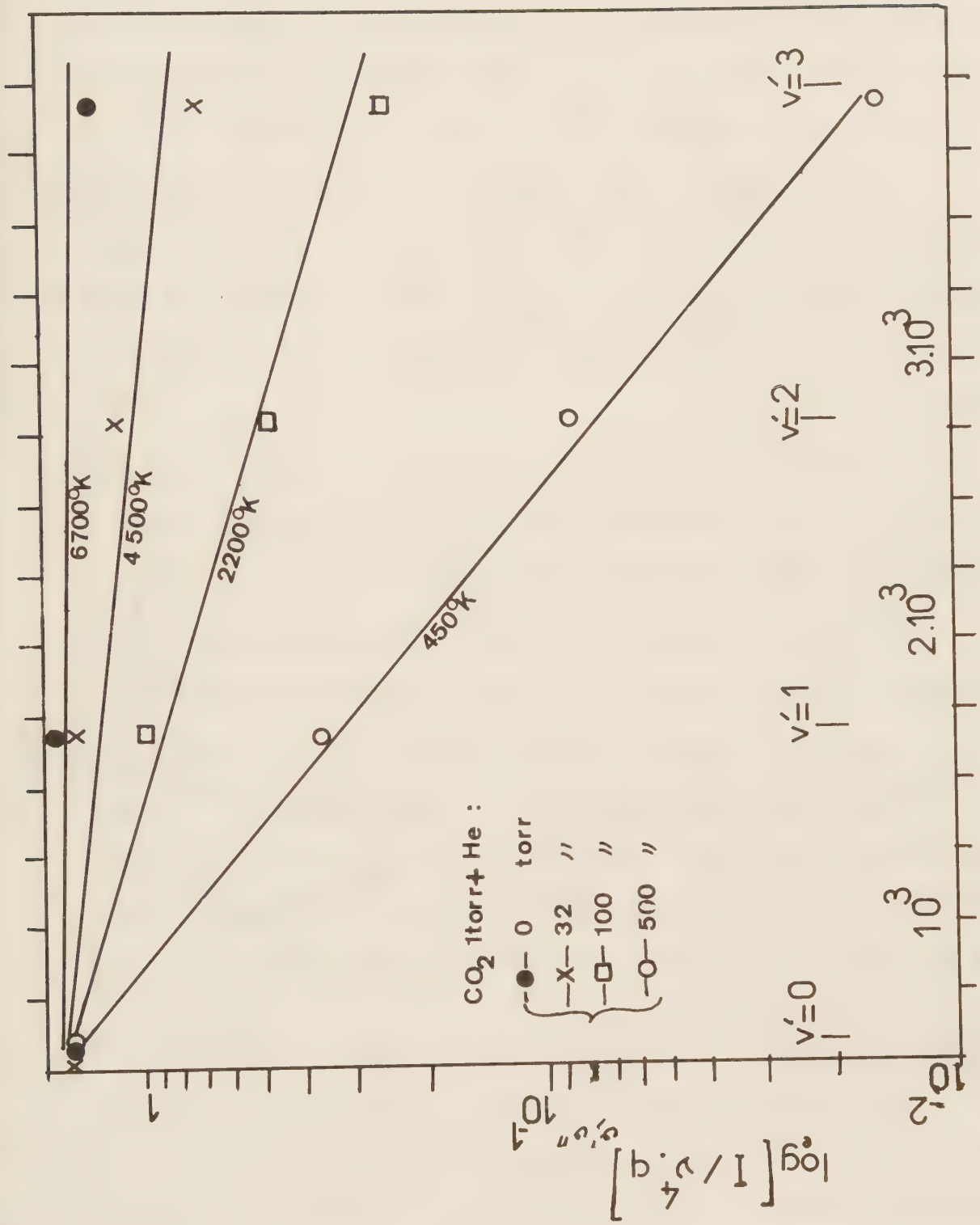

6700°K
4500°K
2200°K
450°K
CO2 1torr + He :
0 torr
32 "
100 "
500 "
v'=0
v'=1
v'=2
v'=3
10^3
2.10^3
3.10^3
G(v') = ω(v'+1/2)

Fig 28

- Absorption de $N_2O^+(X\ ^2\Pi_i)$.

Comme dans les cas de CO_2^+ et N_2^+, nous avons observé l'oscillogramme d'émission et d'absorption de N_2O^+ dans la transition $N_2O^+(B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i)$ dont nous avons montré le spectre d'émission déjà observé par BROCKLEHURST[35] et LEACH [36] (figure 14 § II).

En se plaçant à 3541 Å (longueur d'onde de la bande (0-0)), l'arc au xénon étant allumé, nous avons observé la fluorescence ($^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$), suivie de l'absorption ($^2\Sigma - {}^2\Pi$) qui débute après 400 ns, et qui dure pendant 1 µs lorsque la pression de N_2O est égale à 0,5 torr.

L'intensité maximum de l'émission est 15 fois plus intense que la lumière d'absorption provenant de l'arc au xénon, après la traversée de la cuve à réflexions multiples.

La figure (29) reproduit l'oscillogramme montrant la fin de l'émission et l'absorption de l'état fondamental $N_2O^+(X^2\Pi_{(i)})$.

Nous avons essayé d'observer l'absorption de COS^+ aux longueurs d'ondes identifiées par HORANI, LEACH et ROSTAS[37], mais l'observation a été rendue impossible par une forte émission de $S_2(^3\Sigma \rightarrow X^3\Sigma)$, et par la rapide détérioration des miroirs de la cuve à réflexions multiples, recouverts par un dépôt de soufre.

- Absorption de N_2^+.

La figure 30 montre les oscillogrammes d'émission et d'absorption de N_2^+ dans la transition $B^2\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^2\Sigma_g^+$ à 391,4 mm. La pression d'azote était de 0,7 torr et l'on voit (fig. 30) que l'absorption de $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ dure plus de 40 µs. La disparition de $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ dans l'état fondamental ne se fait pas selon une loi du premier ordre, ce qui montre que la disparition n'est pas gouvernée

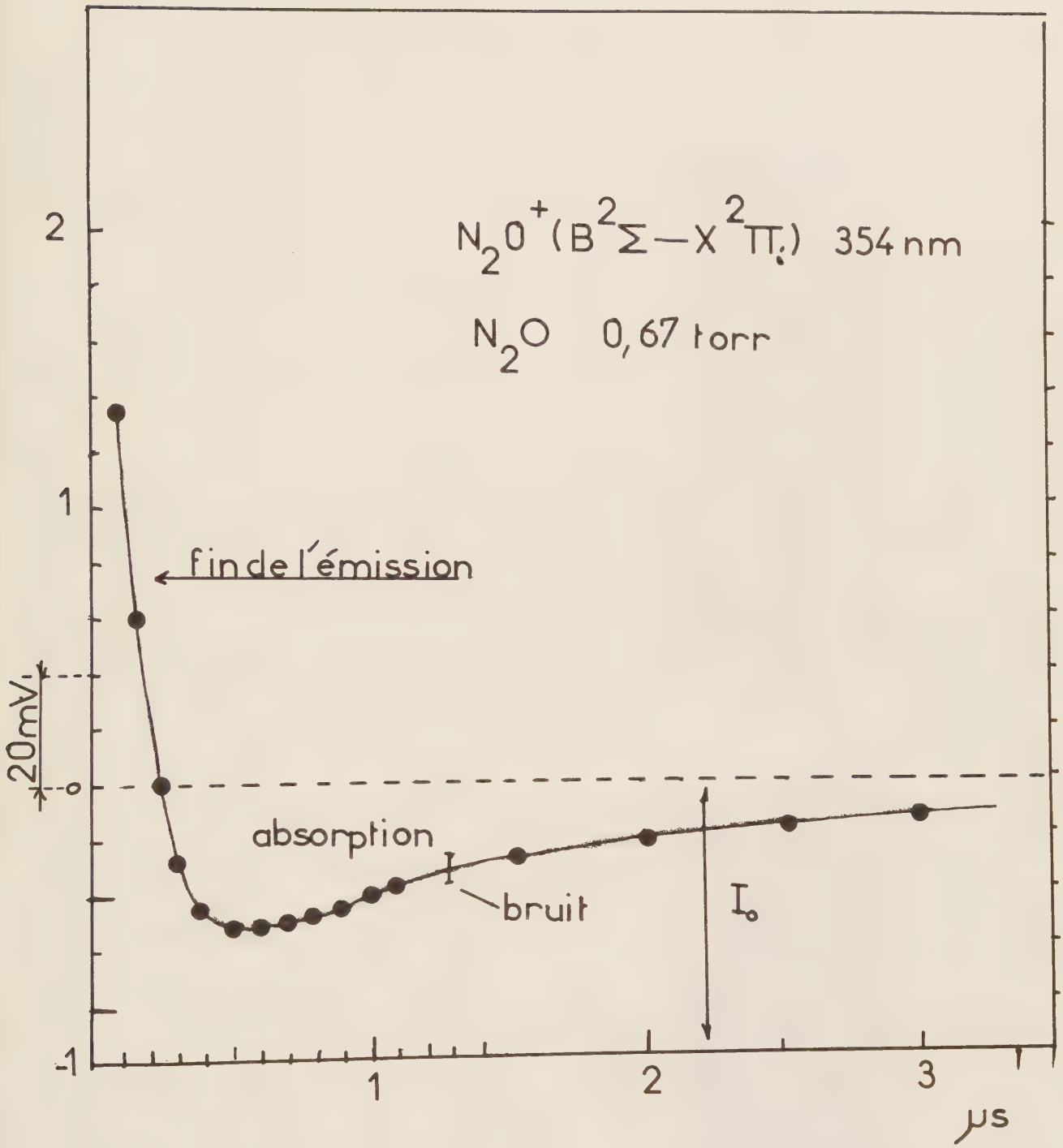
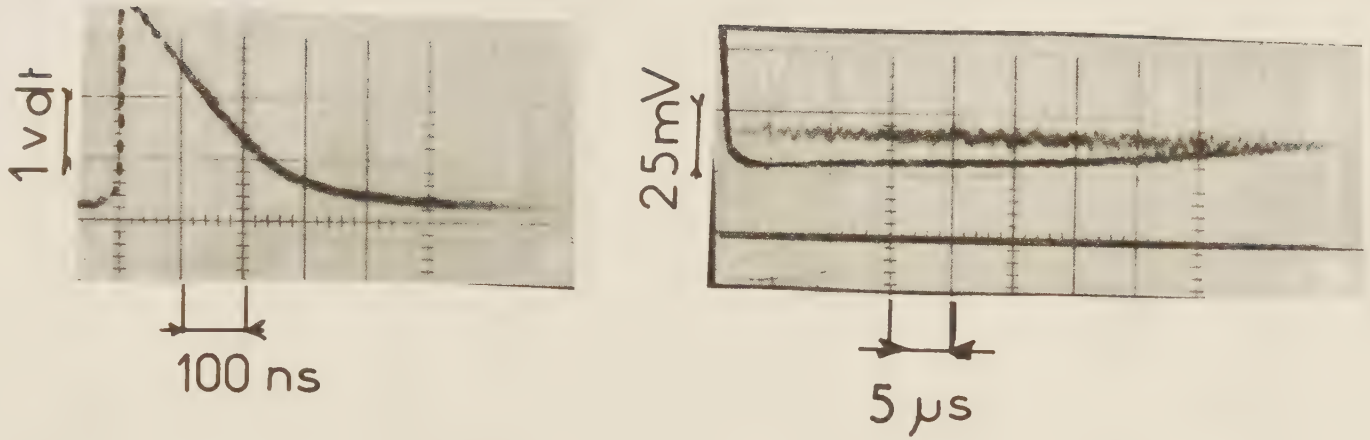

$N_2O^+(B^2\Sigma - X^2\Pi_i)$ 354 nm
N_2O 0,67 torr
2
1
-1
20mV
0
fin de l'émission
absorption
bruit
I_o
1
2
3
µs

fig 29



Emission et Absorption de N_2^+

Fig 30

par un simple mécanisme de recombinaison dissociative tel que $N_2^+ + e \rightarrow 2N$.

La vitesse de thermalisation des électrons peut être responsable de la longue durée de vie de N_2^+ dans l'état fondamental, ainsi que des formations de complexes du type N_4^+ comme cela est envisagé à haute pression par PERNER (97)

La longue durée de vie de $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ nous a permis de réaliser les synchronisations nécessaires à l'observation spectrographique comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

VI OBSERVATION DES SPECTRES D'ABSORPTION DES IONS ET RADICAUX, A BASSE PRESSION, IMMEDIATEMENT APRES LA FIN DE LA FLUORESCENCE.

Nous venons de voir, (§ V), que l'intensité de l'émission de l'état excité vers l'état fondamental, est en général de 10 à 100 fois plus forte, que la lumière absorbable provenant de la lampe spectroscopique après les pertes causées par les réflexions multiples. Dans ces conditions, même si un éclair spectrographique était déclenché au temps où l'espèce atteint son maximum de concentration dans l'état inférieur, la plaque spectrographique aurait déjà enregistré la fluorescence, et l'absorption n'apparaîtrait pas.

Il est donc nécessaire de réaliser un interrupteur rapide, qui n'ouvre la fente d'entrée du spectrographe, qu'après la fin de la fluorescence de l'état excité.

Les interrupteurs électro-optiques, de KERR ou de POCKELS, sont rapides (< 100 ns), mais coûteux, et causent la perte de 50% de la lumière au passage dans les polariseurs.

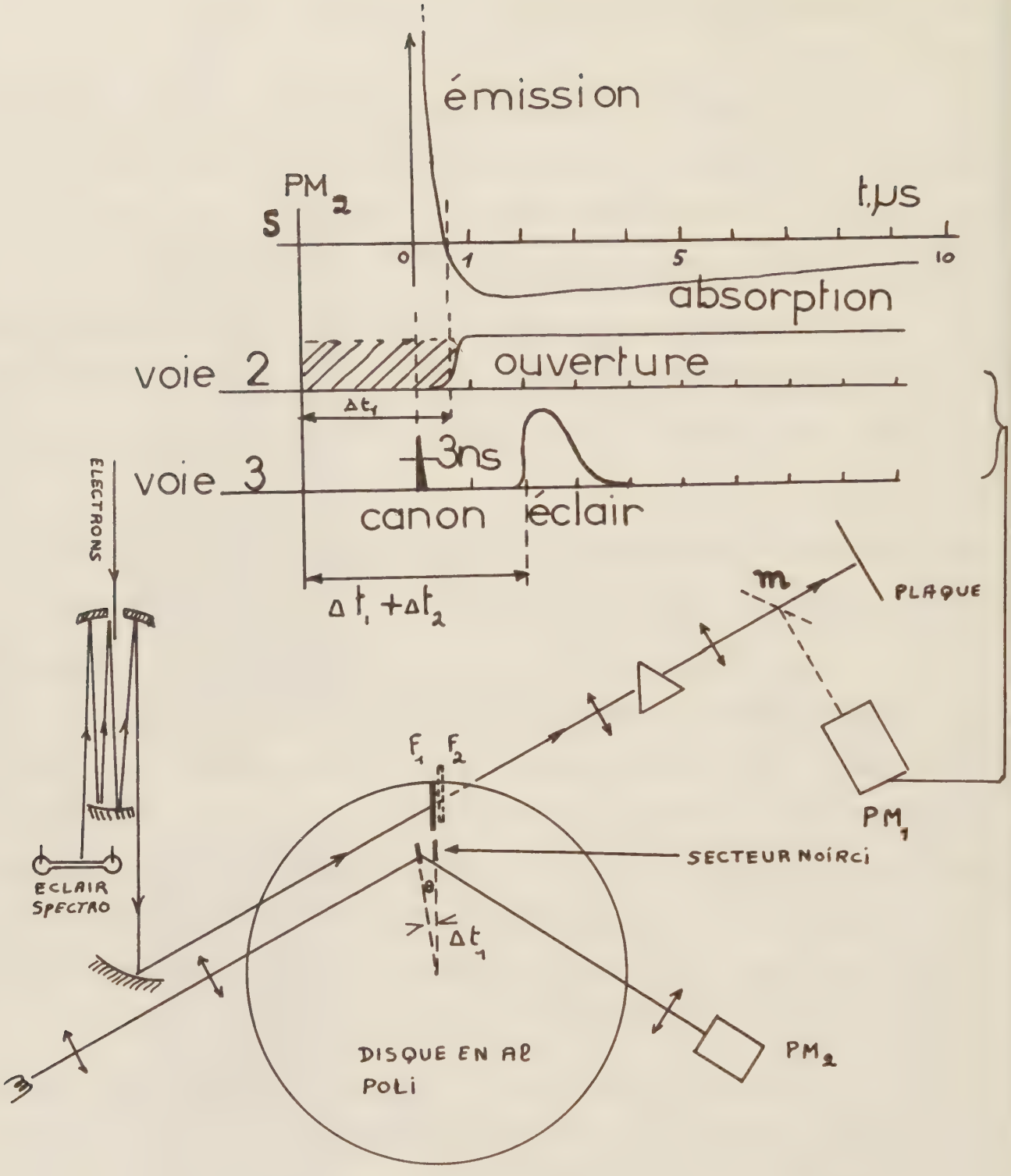


Schéma de Synchronisation

- Fig. 31 -

D'autre part, les obturateurs de KEER et de POCKELS ne transmettent la lumière que dans un domaine restreint de longueurs d'ondes, lié à la transparence du liquide électro-optique employé.

Un disque de 10 cm de rayon, tournant à 10^4 tour.min^{-1}, nous a permis de résoudre ce problème à moindres frais.

La vitesse tangentielle du disque tournant à 10^4 tour.min^{-1} est de l'ordre de 10^5 mm s^{-1}, le temps d'ouverture est celui nécessaire à ce que le bord de la fente f_1 du disque, balaye la largeur 0,05 mm de la fente f_2 du spectrographe, soit 500 ns.

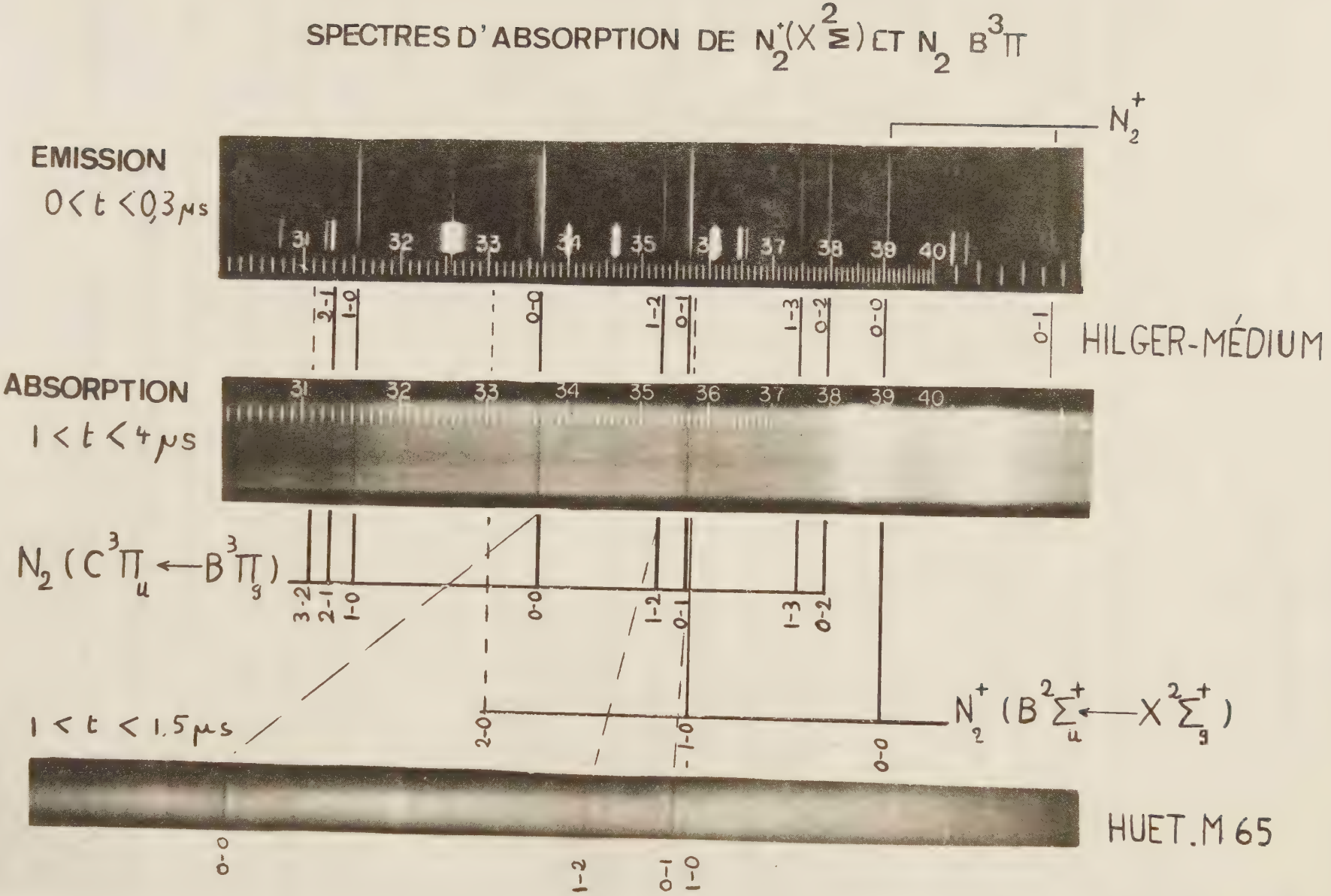
Si la fente f_1 du disque est large de 1 mm, la durée totale de l'ouverture sera de 10 µs.

La principale difficulté est de synchroniser l'instant de la superposition des deux fentes f_1 et f_2, de manière à ce que cela se produise à un délai réglable, après l'impulsion d'électrons et la fin de la fluorescence, et avant le déclenchement de l'éclair spectrographique, la figure 31 schématise la synchronisation.

Le disque est lancé à un régime de rotation constant (à 1% près), la rotation du disque est un paramètre sur lequel on ne peut agir et qui sert de référence aux divers déclenchements.

Un trait opaque est placé sur le même rayon que la fente f_1 ; on utilise la réflexion d'un rayon lumineux L, sur la surface en aluminium poli du disque. On obtient ainsi un signal photo-électrique "S" au passage du trait opaque, 5 à 10 µs avant l'ouverture des fentes.

Le signal "S" sert de temps zéro au déclenchement de tous les phénomènes. On enregistre "S" sur la voie 1 d'un oscillographe TEKTRONIX 555 ; les voies 2 et 3 sont déclenchées avec un retard Δt_1.


SPECTRES D'ABSORPTION DE $N_2^+(X\,^2\Sigma)$ ET $N_2\ B^3\Pi$
N_2^+
EMISSION
$0 < t < 0{,}3\,\mu s$
31 32 33 34 35 36 37 38 39 40
2-1 1-0 0-0 1-2 0-1 1-3 0-2 0-0 0-1
HILGER-MÉDIUM
ABSORPTION
$1 < t < 4\,\mu s$
31 32 33 34 35 36 37 38 39 40
$N_2\,(C^3\Pi_u \leftarrow B^3\Pi_g)$
3-2 2-1 1-0 0-0 1-2 0-1 1-3 0-2
$1 < t < 1{,}5\,\mu s$
$N_2^+\,(B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+)$
2-0 1-0 0-0
HUET.M 65
0-0 1-2 0-1 1-0

- Fig. 32 -

Après l'intervalle de temps Δt_1, un générateur produit deux signaux à retards variables, qui provoquent la mise à feu des éclateurs du canon et de la lampe éclair (fig. 31).

Le photomultiplicateur PM_1 en absence de plaque spectrographique, ou la cellule photo-électrique C_1 lorsque la plaque est présente, permet de vérifier la bonne chronologie de l'impulsion d'électrons et de l'éclair par rapport à l'instant d'ouverture des fentes f_1 et f_2.

Pour effectuer l'expérience, il est utile de connaître les oscillogrammes d'émission et d'absorption, en effectuant les mesures exposées précédemment (§ 5).

Afin d'observer les spectres d'absorption de $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ présents dans N_2 à 0,5 torr, nous avons réglé la synchronisation de la manière suivante : ouverture de la fente (750 ± 100) ns après l'impulsion ; déclenchement de l'éclair spectrographique 500 ns à 1 µs après l'ouverture de la fente.

On peut voir, figure (32), les bandes d'absorption de $N_2(B^3\Pi_g)$ (v" = 3, 2, 1, 0) qui n'avaient été vues qu'en émission, ainsi que les bandes v" = 1, 2, 0 de $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ dont HERZBERG[33] a observé pour la première fois en 1968, la seule bande (0-0).

En comparant (fig. 32), le spectre d'émission au spectre d'absorption, on voit que les bandes v' = 0 et v" = 0 de N_2^+ apparaîssent sur les deux spectres, les bandes issues de v' = 0 vers v" = 1, 2 sont présentes en émission, et au contraire, ce sont les bandes issues de v" = 0 vers v' = 1, 2, 3 qui sont les plus intenses en absorption.

Nous avons utilisé un spectrographe à prisme de silice HILGER MEDIUM, et un monochromateur spectrographe HUET M 65 donnant une dispersion de 8 Å mm^{-1} et une résolution de 0,6 Å dans le premier ordre, les plaques sont des surfaces sensibles ILFORD HP3.

Afin d'observer le spectre d'absorption de $CO_2^+(X^2\Pi_g)$ nous avons réglé les synchronisations de la manière exposée précédemment pour N_2^+, et en tenant compte des oscillogrammes d'émission et d'absorption de CO_2^+(§ V). Les bandes de CO_2^+ en absorption sont insuffisamment résolues par nos spectrographes et ne pourraient être efficacement reproduites ici. Nous avons observé les bandes $CO_2^+(A^2\Pi_u \leftrightarrow X^2\Pi_g)$ (v' = 1, 0 et v" = 0) dont la bande d'absorption (0-0) a été observée par HERZBERG[33].

Les tentatives d'observer N_2O^+ ont échoué en raison de la mauvaise résolution de nos spectrographes, et probablement aussi de la brièveté (< 1 µs) de la présence de N_2O^+ dans l'état fondamental, cet ion a été observé récemment en absorption par HORANI[78].

VII - MECANISMES PRIMAIRES AU COURS DE LA RADIOLYSE IMPULSIONNELLE DE NH_3[46].

Comme nous venons de le voir au cours des derniers paragraphes, la R.E. permet l'observation des états excités et fondamentaux des radicaux libres. Nous allons étudier ici les mécanismes de réaction des radicaux NH dans les états électroniques $(c^1\pi)$, $(A^3\pi_i)$, $(X^3\Sigma)$. L'ammoniac a déjà fait l'objet d'études par P.E.[84] et par R.E.[48]. MANTEI et BAIR[84] ont observé la disparition de l'état fondamental $(X^3\Sigma)$ de NH, selon une loi du pseudo premier ordre lorsque la pression d'ammoniac est inférieure à 1 torr. MEABURN et GORDON[48] au cours d'une des premières expériences de R.E. en phase gazeuse ont observé au contraire une disparition lente de NH selon une loi du second ordre.

L'appareil utilisé par MEABURN donnait des impulsions d'électrons de 300 keV d'une durée largeur égale à 150 ns avec peu d'énergie déposée (0,5 joule), ce qui demandait une forte pression de gaz (1 Atm) afin d'obtenir un dépôt d'énergie maximum des électrons. Notre appareil FEBETRON 706, cent fois plus rapide (3 ns) et produisant un plus grand dépôt d'énergie (10 joules), nous permet d'étudier tous les domaines de pression compris entre les expériences de MANTEI[84] par P.E., et celles de MEABURN[48] par R.E. Un soin tout particulier a été apporté à la purification de NH_3 ; en partant d'ammoniac MATHESON et en le distillant avec élimination de 10% des condensats en fin de distillation.

Les spectres de NH ont été obtenus avec le spectrographe en notre possession ayant la meilleure dispersion (HUET M.65, réseau à 1830 $t.mm^{-1}$ 8 $\mathring{A}\ mm^{-1}$ dans le 1er ordre).

La densité optique de NH mesurée par micro-densitométrie des bandes de rotation de la transition $NH(A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-)$ à 3360 $\mathring{A}$ (Q(0-0)). Le parcours optique d'absorption dans la cuve à réflexions multiples était de 7,2m.

L'hydrazine a été préparée par déshydratation de son hydrate, sur de l'oxyde de baryum et sous pression réduite.

- Emissions des états excités $NH(A^3\Pi_i)$ et $(c^1\Pi)$.

La figure (33) montre les spectres d'émission de NH dans les transitions $NH(c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta)$(0-0) à 3240 $\mathring{A}$, et $NH(A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-)$(0-0) et (1-1) à 3360 et 3370 $\mathring{A}$, ces transitions ont été identifiées par de nombreux auteurs[85, 86, 87, 88].

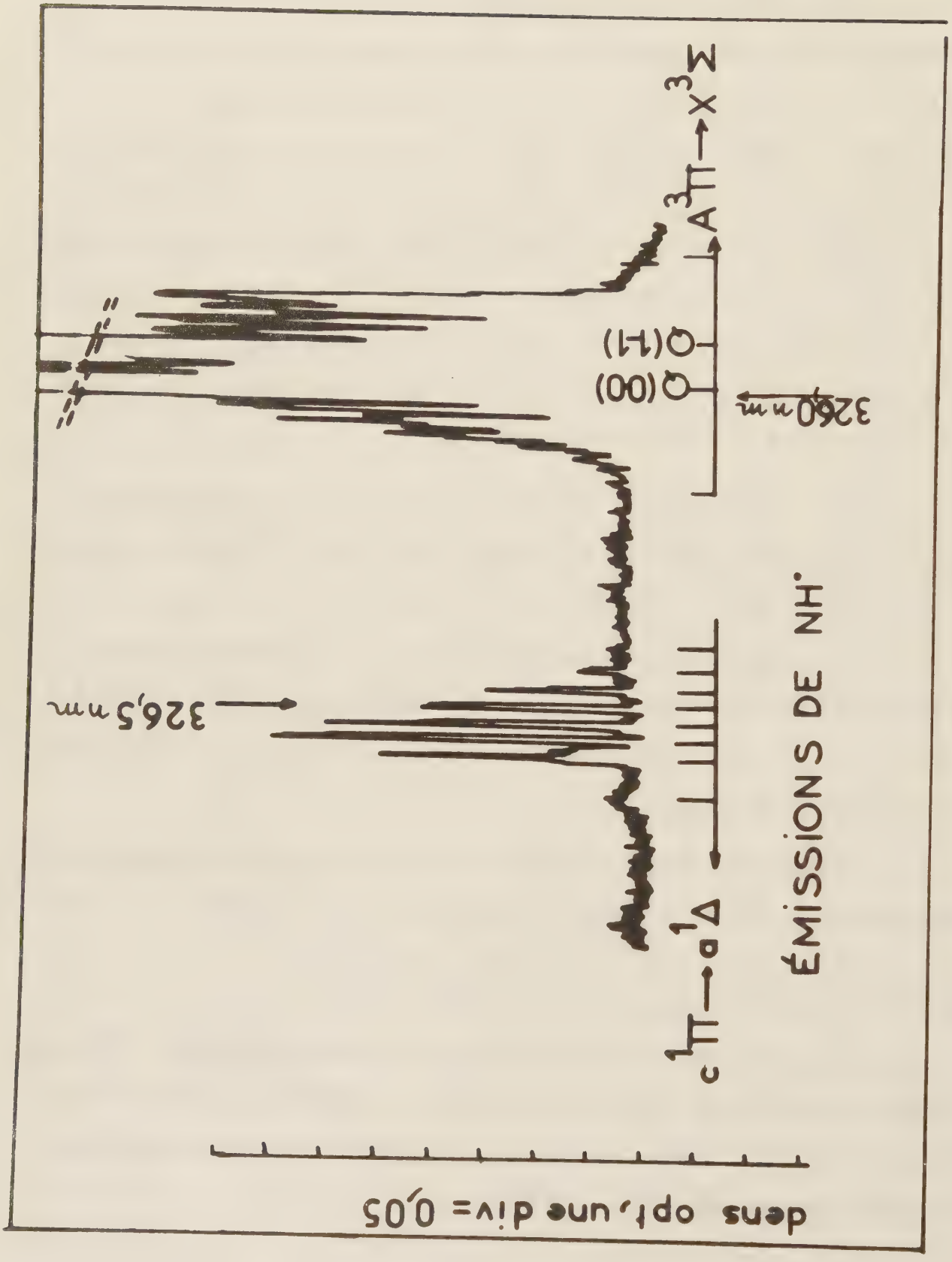

ÉMISSIONS DE NH·
$c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$
$A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$
(00)
(1-1)
326 nm
326,5 nm
dens opt, une div = 0,05

Fig 33

L'état ($a^1\Delta$) est le premier état singulet métastable situé selon le diagramme d'énergie donné par HERZBERG[89] à 1,2 eV au-dessus de l'état fondamental $NH(X^3\Sigma^-)$.

L'état ($A^3\Pi$) ainsi que l'état ($c^1\Pi$) convergent vers une limite de dissociation proche de 6,5 eV pour donner $N(^2D) + H(^2S)$.

L'émission provenant de ($c^1\Pi$) à 3240 Å est environ 5 fois moins intense que celle des fortes branches Q(0-0) et Q(1-1) de la transition ($A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$).

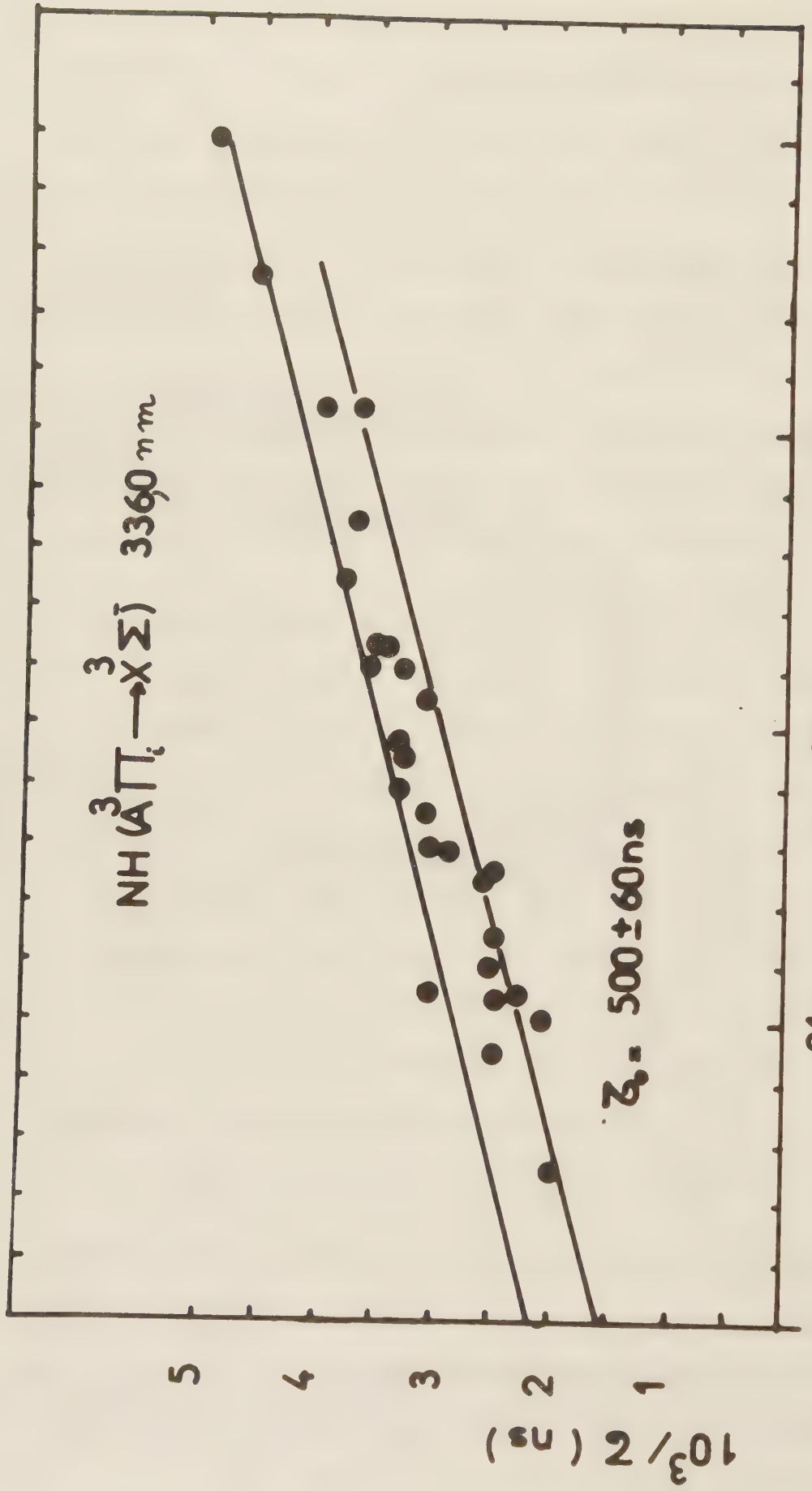
Les enregistrements des émissions passent par un maximum à un temps de 100 ± 10 ns après l'impulsion d'électrons lorsque la pression de NH_3 est de 2 torrs, les décroissances des émissions se font selon des lois du premier ordre.

La figure 34, montre le diagramme de STERN-VOLMER qui a permis de mesurer la durée de vie radiative de $NH(A^3\Pi_i)$, τ_0 = 500 ± 60 ns, valeur proche de celle trouvée par BENNETT et DALBY[90] (425 ± 60 ns) ainsi que de la valeur mesurée par FINK et WELGE[91] (460 ± 80 ns).

La désexcitation non radiative par collision selon la réaction : $NH(A^3\Pi_i) + NH_3 \rightarrow NH(X^3\Sigma^-) + NH_3$, est donnée par la pente de la droite de la fig. 34, il vient : k = (3,1 ± 0,2). 10^{11} l.mole^{-1}s^{-1} soit 5,1.10^{-10} cm^3 molécule^{-1}s^{-1}.

La force d'oscillateur de la transition $NH(A^3\Pi - X^3\Sigma)$ peut être calculée à partir de la valeur $A = 1/\tau_0$ par la formule :

$f^{nm} = \left(\mu c/8\pi^2.\nu^2.\varepsilon^2\right)\left(\frac{d_n}{d_m}\right)A_{nm}$, où n et m désignent les états électroniques, μ la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière, ν la fréquence en cm^{-1}, ε la charge de l'électron en u.e.s, d_n et d_m les dégénérescences des états électroniques supérieurs et inférieurs ; il vient ainsi f = 2,4.10^{-3}.



- Fig. 34 -

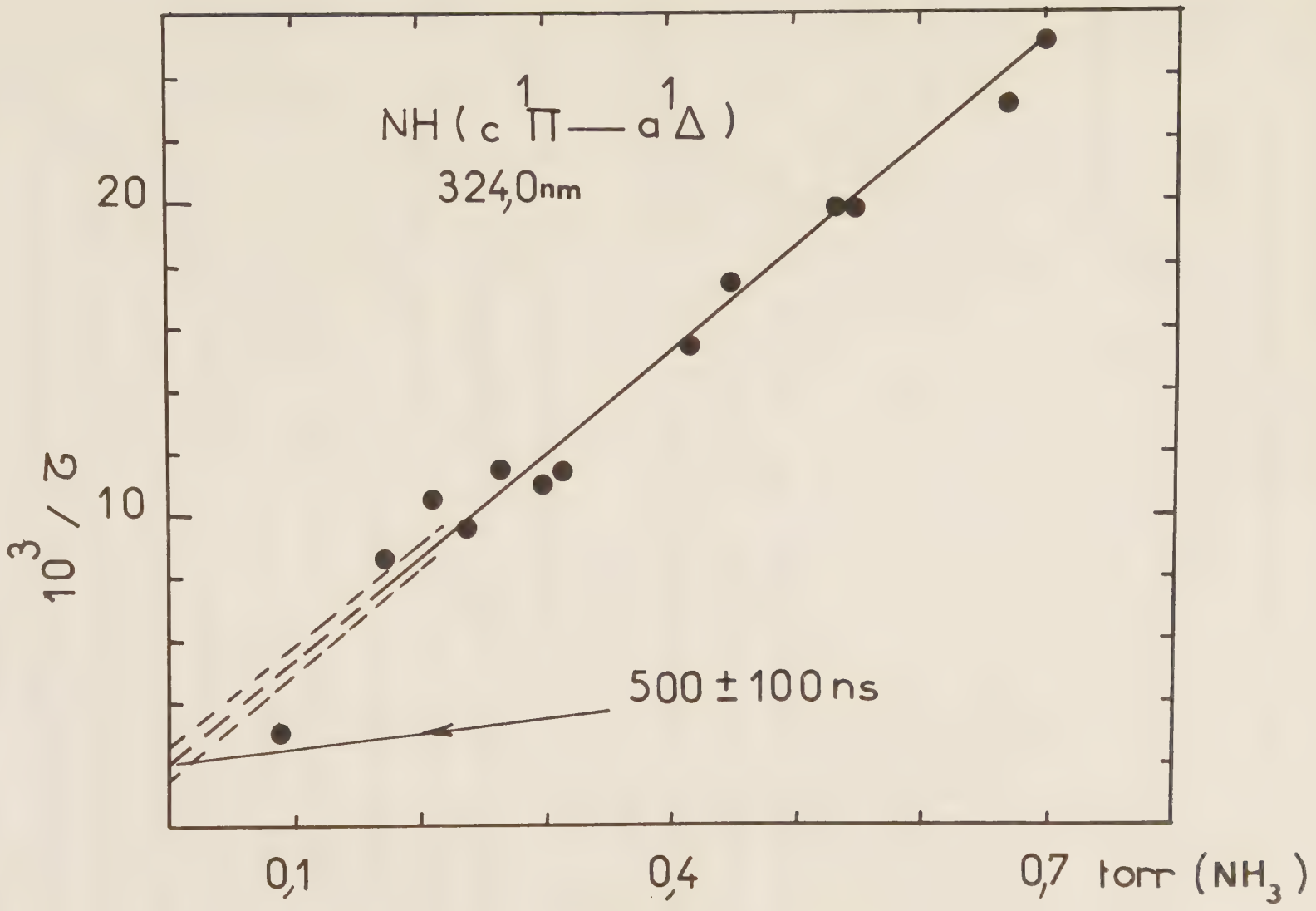


fig 35

La figure 35 montre le diagramme de STERN-VOLMER qui conduit, de la même façon que précédemment, à une durée de vie τ_0 = 500 ± 100 ns pour l'état électronique NH($c^1\Pi$). Cette dernière valeur peut être comparée à celle trouvée par FINK et WELGE[91] ; τ_0 = 430 ± 40 ns, mais nous ne connaissons pas d'autre détermination de cette durée de vie radiative.

Malgré de nombreuses tentatives, et en utilisant les plus courts retards ($\Delta t \simeq 1$ µs) de l'éclair spectrographique, ainsi que la méthode d'enregistrement photo-électrique, nous n'avons pas réussi à observer l'absorption de l'état métastable singuler NH($a^1\Delta$). Nous aurions dû pouvoir observer l'absorption ($c^1\Pi \leftarrow a^1\Delta$) à une pression de NH_3 voisine de 1 torr, aussitôt après la fin de la fluorescence qui dure quelques centaines de ns, et avant que des collisions avec NH_3 ne soient intervenues.

En effet, la réaction d'insertion :

$NH(a^1\Delta) + NH_3 \rightarrow N_2H_4$, est supposée très efficace par analogie avec la réactivité des états électroniques singulets $O(^1D)$ et $S(^1D)$ vis-à-vis des alcanes.

La durée de vie radiative de NH($c^1\Pi$) mesurée par FINK et WELGE[91], ainsi que la nôtre, conduit à une force d'oscillateur de 3 à $4{,}5.10^{-3}$ ordre de grandeur indiquant une transition permise soit un coefficient d'absorption élevé. Rien n'explique donc que la transition NH($c^1\Pi \leftarrow a^1\Delta$) n'ait pû être observée en absorption, sauf dans l'hypothèse où la réaction de désexcitation non radiative de l'état singulet excité NH($c^1\Pi$) par NH_3, forme un complexe ($N_2H_4^*$) se redissociant par la suite d'une autre façon qu'en donnant l'état métastable NH($a^1\Delta$).

- Formation d'hydrazine.

L'hydrazine est dosée par formation d'un colorant jaune avec le para-diméthylaminobenzaldehyde, qui créé une absorption dont le maximum se situe à 4560 Å, et dont le coefficient d'extinction ε est égal à 6.10^4 cm^{-1} $mole^{-1}$.

La dosimétrie du canon est faite par N_2O, en mesurant le dégagement de N_2, et en prenant pour base $G(+ N_2) = 10$.

La figure 36 montre le nombre de moles de N_2H_4 par litre de gaz et par impulsion de 560 keV.

La figure 37 indique que le rendement de formation d'hydrazine $G(N_2H_4)$ croît lorsque la pression de NH_3 décroît, ce phénomène est en accord avec les récentes observations de BOYD et WILLIS[92] qui utilisent un canon à électrons FEBETRON de 2 MeV.

- Réactions de l'état fondamental $NH(X^3\Sigma^-)$

MEABURN et GORDON[48] ont observé la disparition de $NH(X^3\Sigma^-)$ selon un processus lent, du second ordre, au cours de la radiolyse impulsionnelle de NH_3 dans l'intervalle de pression de 300 à 1000 torrs. La demi-vie $\tau_{1/2}$ de NH à 725 torrs observée par ces auteurs était de 14,2 µs. En utilisant de l'ammoniac MATHESON "research grade", 99,99%, purifié par distillation, nous avons constaté une augmentation de la demi-vie de NH jusqu'à $\tau_{1/2} = 150$ µs à 760 torrs, ceci illustre la réactivité de NH vis-à-vis des impuretés de NH_3, qui sont principalement l'eau, des hydrocarbures et N_2H_4.

La figure 38 montre que $NH(X^3\Sigma^-)$ disparaît suivant une loi du second ordre, indépendante de la pression de NH_3 entre 300 et 760 torrs (fig. 38, courbes 5, 6, 7). A plus basse pression, la dis-

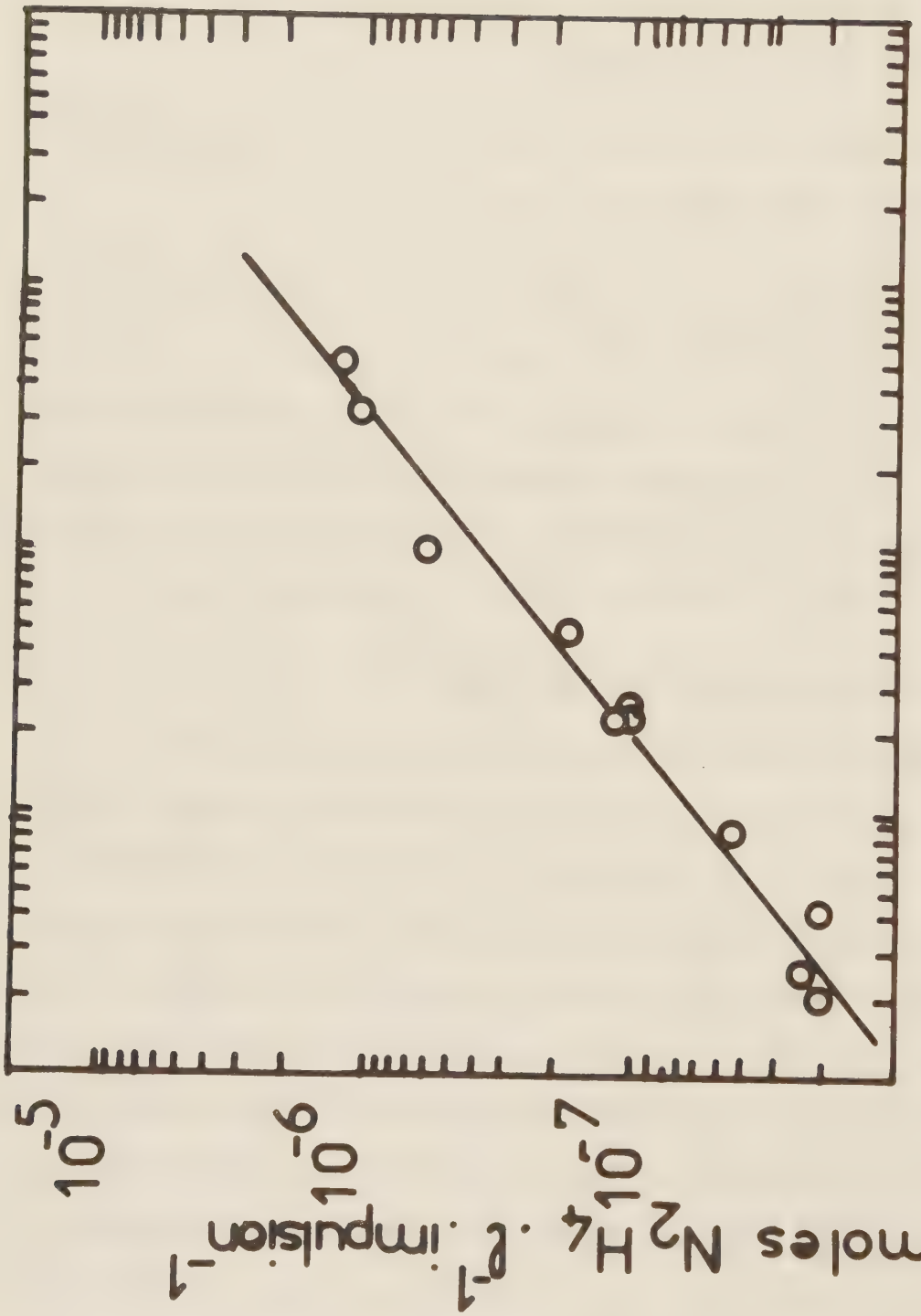


Fig 36

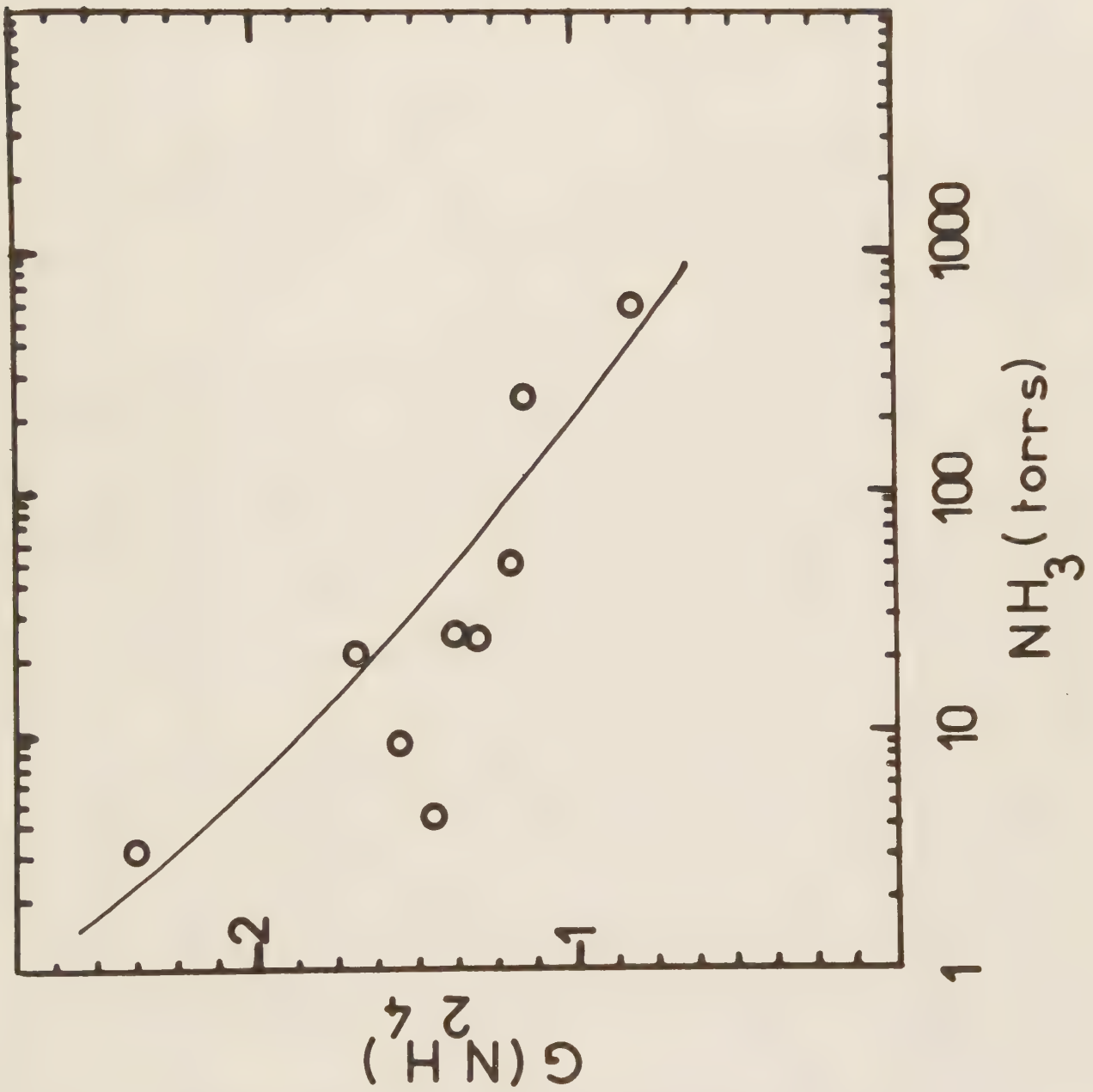


Fig 37

parition de NH° cesse d'être indépendante de la pression de NH_3, et en-dessous de 55 torrs les résultats ne s'alignent plus sur un diagramme du second ordre.

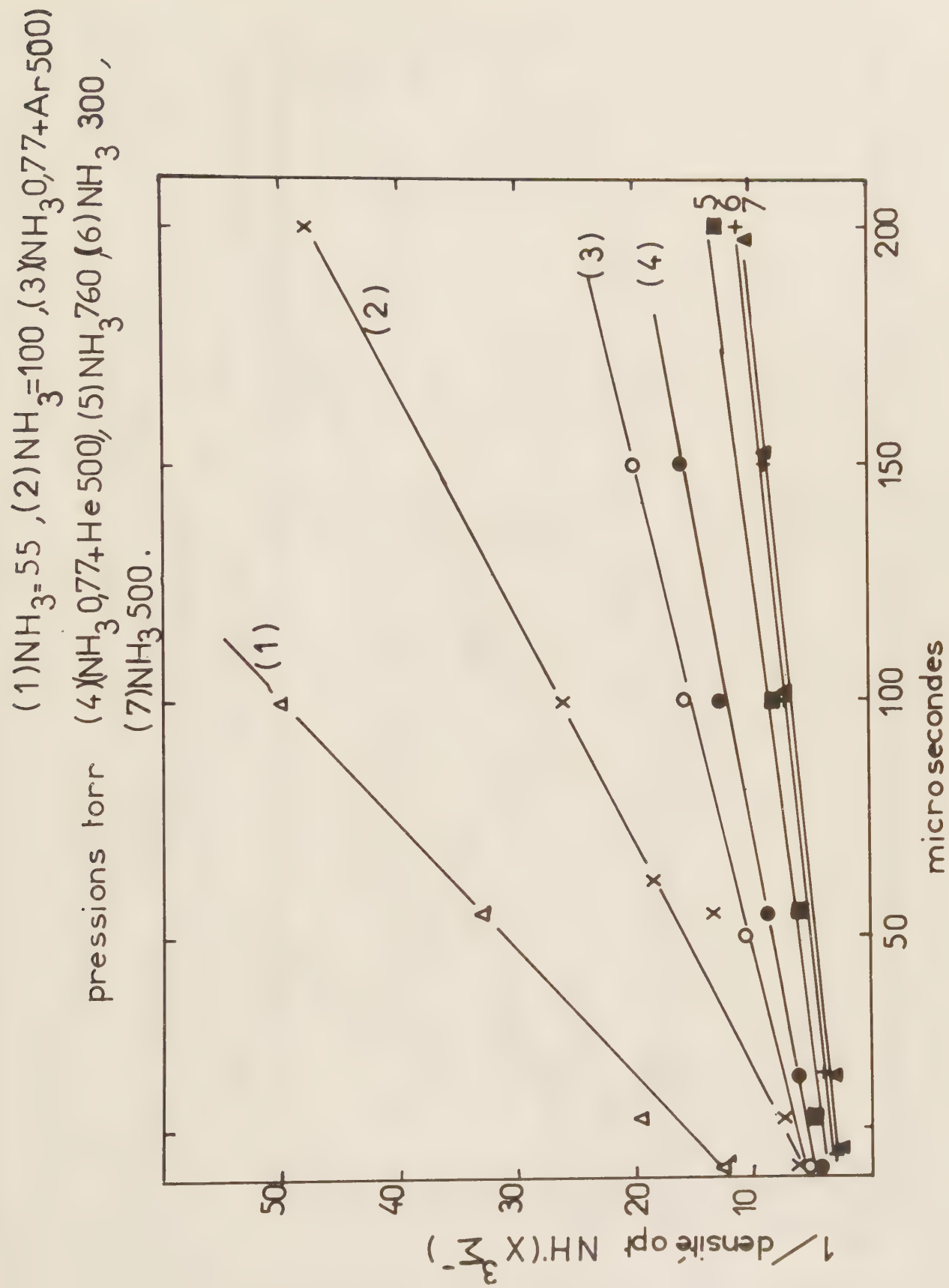
En choisissant une basse pression de NH_3 (0,77 torr) diluée par 500 torrs d'hélium ou d'argon, on retrouve à nouveau une disparition du second ordre (fig. 38, courbes 3 et 4) proche de celle observée à haute pression (300 à 760 torrs) de NH_3.

L'addition de gaz diluants inertes montre ainsi, que ce n'est pas la pression d'ammoniac qui est le facteur influant le plus sur la vitesse de disparition de NH, mais seulement la pression totale des gaz dans la cuve de radiolyse.

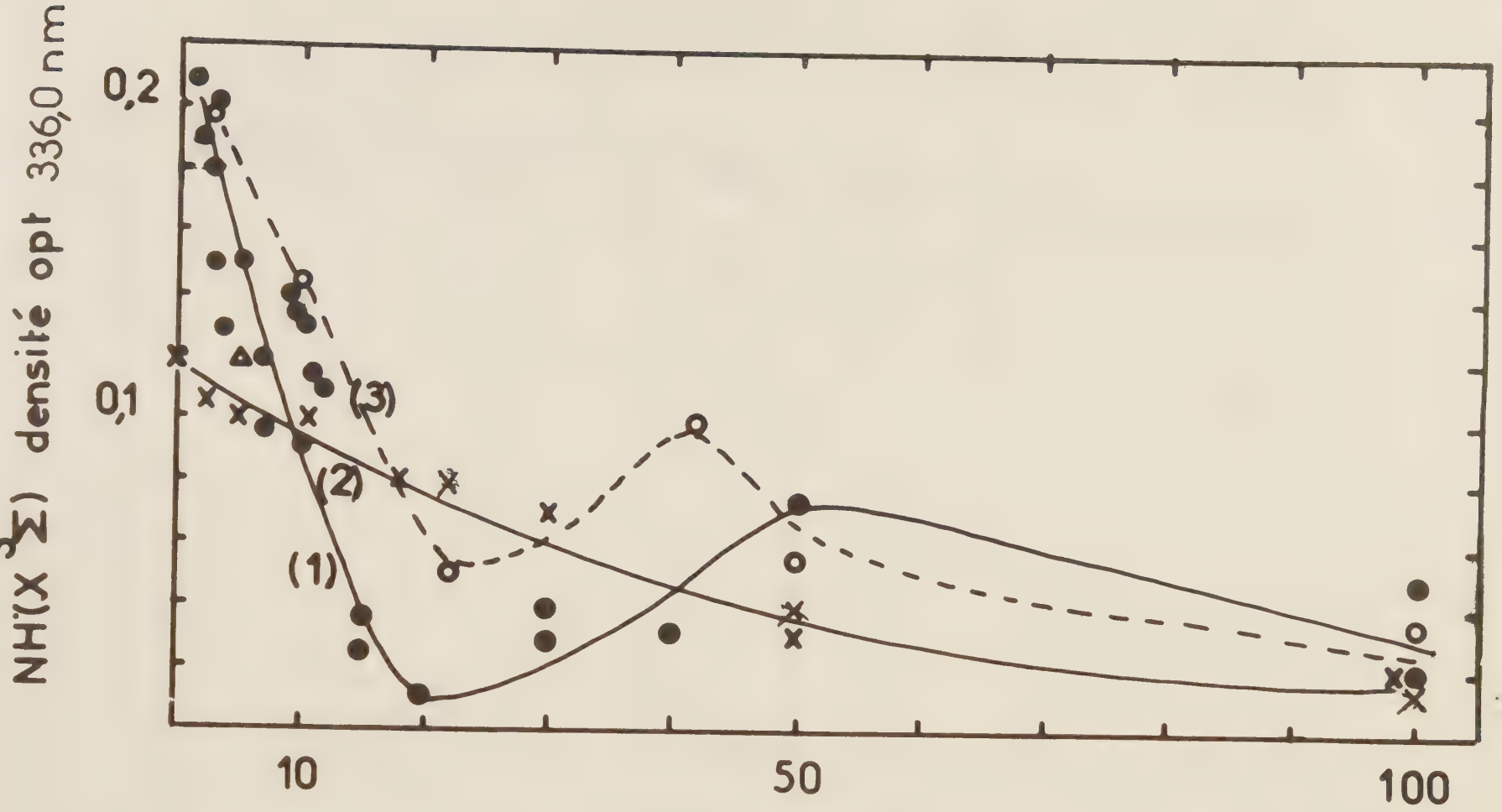
A basse pression $\simeq 1$ torr, dans un domaine de pressions proche de celui exploré en photolyse éclair par MANTEI et BAIR[84], nous observons (fig. 39, courbe 1) une disparition rapide de NH suivie de reformation. Ce phénomène ne se produit que si NH_3 est renouvelé à chaque impulsion, et que l'on pompe suffisamment longtemps pour desorber des parois l'hydrogène formée dans l'impulsion précédente.

En laissant au contraire N_2H_4 s'accumuler (fig. 39, courbe 2), la disparition rapide s'estompe et laisse place à un phénomène continu. On sait ainsi que la vitesse de disparition de $NH(X^3\Sigma^-)$ est différente à haute et basse pression, et qu'elle est sensible à la pression totale et aux quantités de N_2H_4 formées par une impulsion.

En examinant de près les branches R des bandes de rotation de la transition $NH(A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-)(0\text{-}0)$, on peut observer (fig. 40 et 41) que la répartition en intensité et en longueur d'onde des raies de rotation, est très différente à 0,67 torr de ce qu'elle est à


(1) NH_3 = 55 , (2) NH_3 = 100 , (3) % NH_3 0,77 + Ar 500)
pressions torr (4) % NH_3 0,77 + He 500), (5) NH_3 760 , (6) NH_3 300 ,
(7) NH_3 500.
1/densité opt NH (X M^{-3})
microsecondes
(1)
(2)
(3)
(4)
5
6
7
10
20
30
40
50
50
100
150
200

- Fig. 38 -



1 ● NH_3 0,67 torr renouvelle à chaque impulsion
3 o " " + produits d'une impuls. préalable
2 x " " sans renouvt.

fig 39

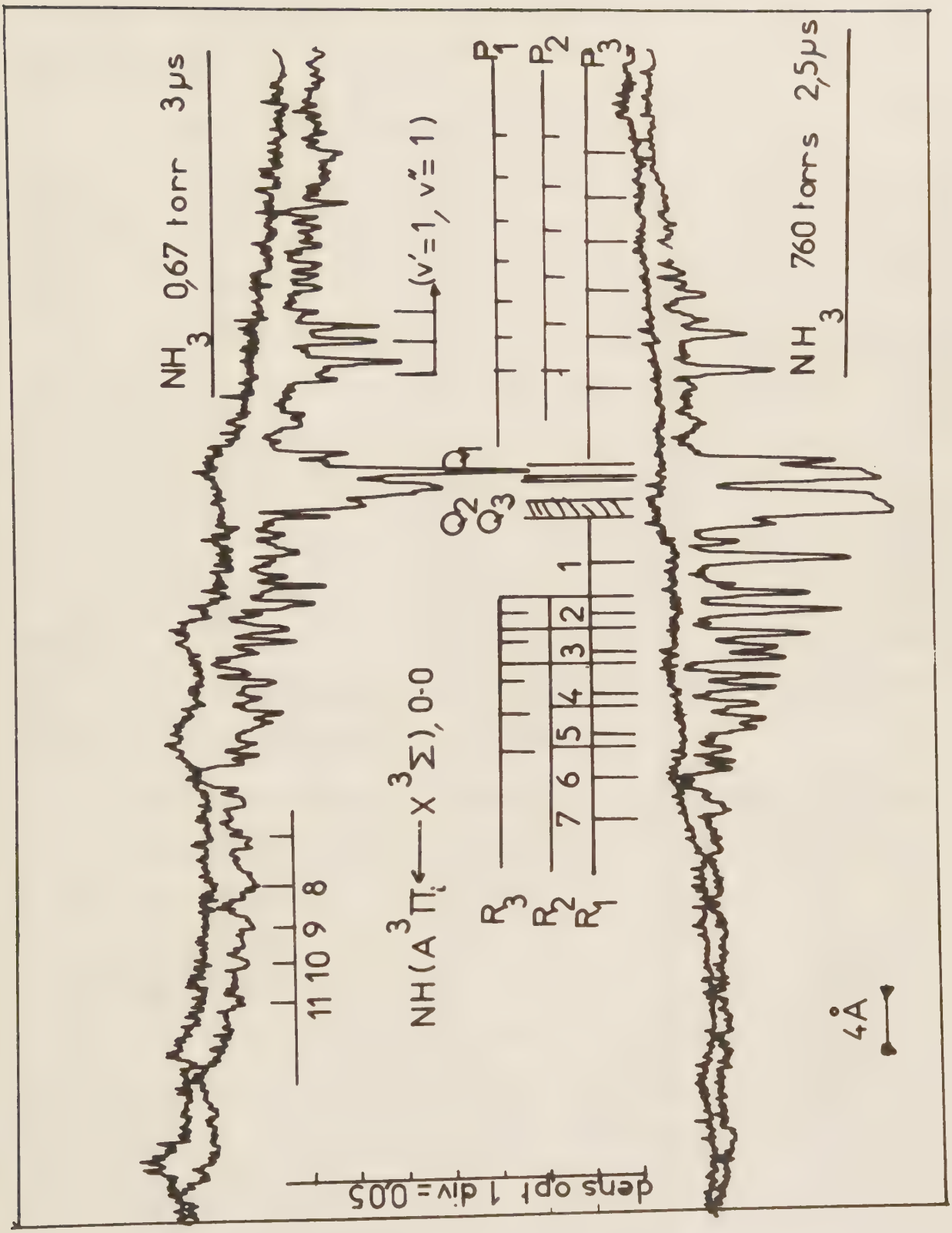

NH3 0,67 torr 3µs
NH3 760 torrs 2,5µs
(v'=1, v"= 1)
P1
P2
P3
Q1
Q2
Q3
R1
R2
R3
7 6 5 4 3 2 1
11 10 9 8
NH(A 3Π → X 3Σ), 0-0
4Å
dens opt 1 div = 005

fig 40

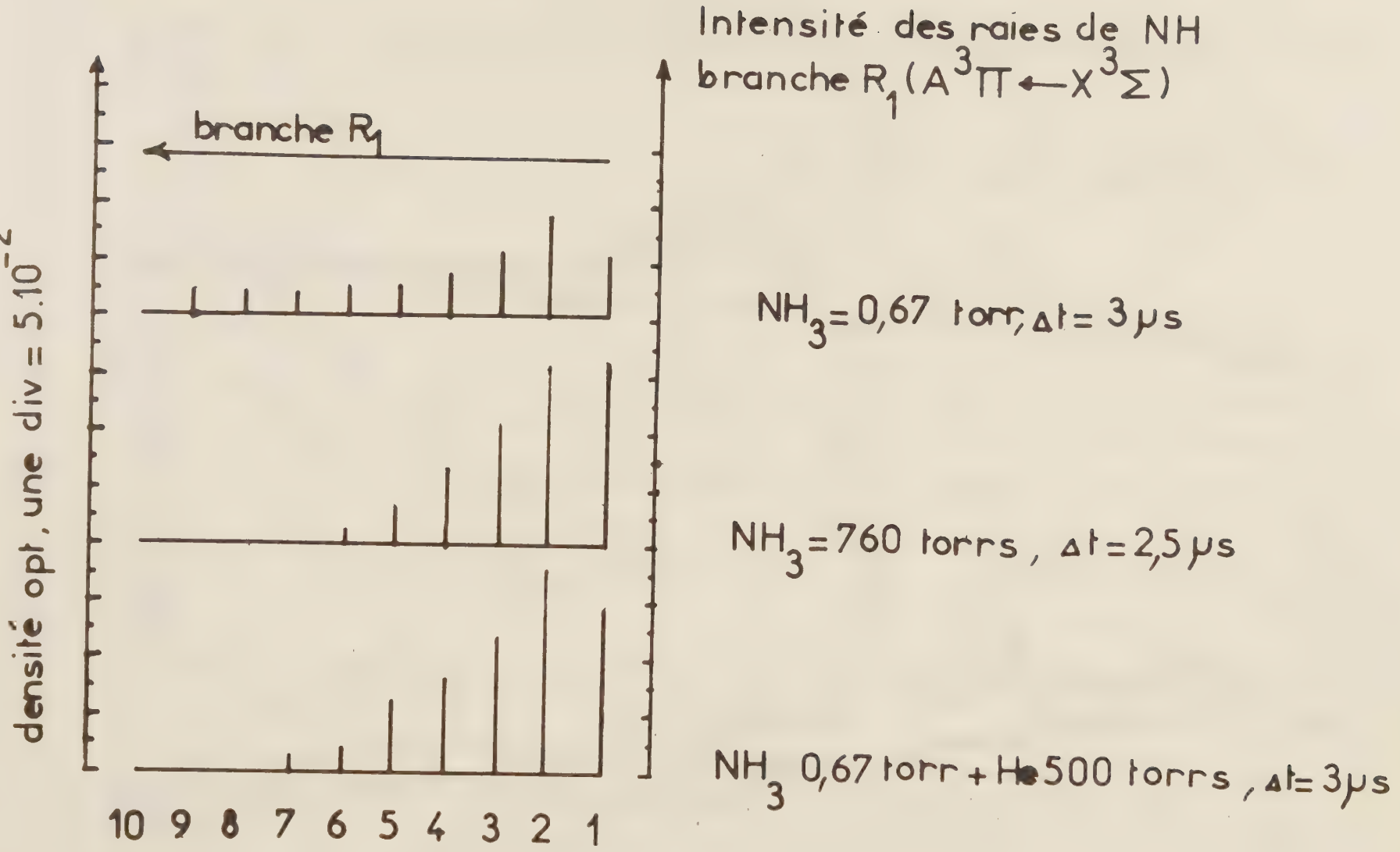

Intensité des raies de NH
branche $R_1(A^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma)$
branche R_1
densité opt, une div = 5.10^{-2}
NH_3 = 0,67 torr, Δt = 3 µs
NH_3 = 760 torrs, Δt = 2,5 µs
NH_3 0,67 torr + He 500 torrs, Δt = 3µs
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

fig 41

760 torrs. D'autre part, les bandes de la transition ($^3\Pi - \Sigma^3$) entre les niveaux vibrationnellement excités v' = 1 et v" = 1, ne sont apparentes qu'à basse pression.

Notre spectrographe a une dispersion trop faible (8 Å mm^{-1}) pour séparer les composantes des triplets des branches R, et de ce fait l'observation faite précédemment reste qualitative et ne peut conduire à une mesure de la température rotationnelle de NH.

Les deux spectres présentés sur la figure 40 sont ceux effectués aux délais les plus courts, 3 µs et 2,5 µs correspondant aux premiers points des décroissances de NH (fig. 38 et 39). Nous avons reporté sur la figure 41 les intensités relatives d'absorption des raies de la branche R_1 pour 3 domaines de pression et de dilution caractéristiques ; on voit que pour NH_3 = 760 torrs et (NH_3 0,67 torr + He 500 torrs), domaines où NH disparaît selon un processus lent ($\tau_{1/2}$ = 150 µs) du second ordre, la répartition rotationnelle est sensiblement la même.

Au contraire, pour NH_3 = 0,67 torr les bandes de rotation sont moins intenses mais s'étendent jusqu'au niveau de rotation K = 10.

- Schéma cinétique.

Il résulte de ce qui précède, qu'au delà de 1 µs, les fluorescences des états électroniques excités ($c^1\Pi$) et ($A^3\Pi$) de NH* sont terminées. Nous avons alors NH• présent dans les états électroniques ($a^1\Delta$) et ($X^3\Sigma^-$)(v" = 0 et v" = 1), avec une température de rotation plus élevée que la normale.

Appelons NH^* l'état $NH(X^3\Sigma^-)$ chaud et NH• l'état ($X^3\Sigma^-$) froid, on peut écrire les réactions suivantes :

$$NH^* + NH_3 \xrightarrow{k_1} N_2H_4 \qquad (1)$$

$$NH^* + M \xrightarrow{k_2} NH + NH_3 \qquad (2)$$

$NH + R^{\cdot} \xrightarrow{k_4}$ disparition du second ordre, avec $R^{\cdot}$ radical libre ou espèce secondaire telle que $NH^{\cdot}$ ou NH_2.

$NH + NH_3 \xrightarrow{k_4}$ réaction estimée très lente et peu probable avec l'état $(X^3\Sigma)$ froid. Au contraire $NH(a^1\Delta)$ par analogie avec $O(^1D)$(qui est isoélectronique), et $S(^1D)$, pourrait intervenir dans des réactions d'insertion rapides avec NH_3.

Par exemple, $S(^1D)$ réagit avec les alcanes pour former des mercaptans, alors que $S(^3P)$ (état fondamental) ne réagit pas, comme il l'a été observé par GUNNING[93]. Il y a cependant une exception puisque CH_2 triplet, lui aussi iso-électronique avec $O(^1D)$ et NH, forme selon RABINOVITCH[94] des composés d'insertion avec les alcanes : MANTEI et BAIR[84] font apparaître que la réaction : $NH + NH_3 \longrightarrow 2NH_2$ est endothermique de 14 kcal soit 0,6 eV ou 4700°K.

Nous pouvons aisément envisager une température de 4700°K au cours de l'impulsion d'électrons lorsque NH_3 est présent à basse pression ($\simeq$1 torr), car dans un cas semblable (§ V, figure 28) nous avons observé une température vibrationnelle de CO_2^+ de l'ordre de 7000°K lorsque CO_2 était présent à 1 torr.

Il faut aussi ajouter à ce schéma cinétique, les réactions faisant intervenir N_2H_4.

$N_2H_4^* + M \xrightarrow{k_3} N_2H_4$ (3), réaction de stabilisation de l'hydrazine excitée formée par les réactions (1) et (6), ainsi que : $N_2H_4^* \xrightarrow{k_5} NH + NH_3$ (5), redissociation du complexe excité au cours de laquelle il peut y avoir eu changement de multiplicité du moment de spin de NH.

Ajoutons à ce schéma la réaction :

$e^- + N_2H_4 \xrightarrow{k_7} N_2H_4^*$ (7), si de l'hydrazine est présente au départ, ou suffisamment vite formée pour réagir lorsque l'on a encore des électrons de sous excitation.

En absence de He ou Ar, M devient NH_3 dans le schéma cinétique.

Nous avons observé le radical NH_2 par ses bandes d'absorption à 5977 et 6302 Å, mais ce domaine de faible sensibilité des plaques et de faible coefficient de réflexion de nos miroirs ne nous a pas permis des mesures quantitatives et cinétiques de NH_2^*. Nous avons seulement pu observer NH_2 en absorption à un retard $\Delta t = 3$ µs au cours de l'excitation d'un mélange NH_3 0,67 torr + He 500 torr, sur lequel nous avons accumulé 30 impulsions sans renouvellement. Cette expérience ne nous permet pas de savoir si NH_2 provient directement de NH_3, ou bien de la décomposition de N_2H_4 formée dans les impulsions accumulées.

A partir du schéma précédent on peut écrire les équations cinétiques suivantes :

I/ $d(NH^*)/dt = - k_1(NH^*)(NH_3) - k_2(NH^*)(M)$

II/ $d(NH)/dt = k_2(NH^*)(M) + k_5(N_2H_4^*) - k_4(NH)(R^\cdot) - k_6(NH)(NH_3)$

III/ $d(N_2H_4^*)/dt = k_1(NH^*)(NH_3) - k_3(N_2H_4^*)(M) - k_5(N_2H_4^*) + k_7(e^-)(N_2H_4)$

si $M = NH_3$, dans le cas où seul NH_3 est présent, et lorsqu'il n'y a pas de N_2H_4 formée dans une réaction précédente, ($N_2H_4 = 0$), il vient :

1/ $d(NH^*)/dt = - k_1(NH^*)(NH_3)$

II/ $d(NH)/dt = k_2(NH^*)(NH_3) + k_5(N_2H_4^*) - k_4(NH)(R^\cdot) - k_6(NH)(NH_3)$

III/ $d(N_2H_4^*)/dt = k_1(NH^*)(NH_3) - k_3(N_2H_4^*)(NH_3) - k_5(N_2H_4^*)$.

Examinons les simplifications que l'on peut apporter à ces équations aux limites du domaine de pression de NH_3 que nous avons exploré (1 torr < P_{NH_3} < 760 torrs).

a) Domaine des hautes pressions (300 à 760 torrs).

Ce domaine correspond aux résultats illustrés par la figure 38, courbes 5, 6, 7, où la décroissance de l'absorption de $NH(X^3\Sigma)$ se fait avec une période $\tau_{1/2}$ = 150 µs, selon une loi du second ordre indépendante de la pression de NH_3. La densité optique d'absorption de NH indiquée sur la figure 38 est celle de la branche Q(0-0), elle représente donc la somme $[NH]_{tot} = [NH^*]+[NH]$.

Dans le domaine de pressions de 300 à 760 torrs et aux plus courts délais (2 à 3 µs), le spectre de $NH(X^3\Sigma)$ possède dans tous les cas la répartition rotationnelle froide illustrée figure 41.

La cinétique observée, est dès le début celle de $NH(X^3\Sigma^-)$ froid ; il ne demeure alors que les termes suivants de l'équation II/ :

$$d(NH)/dt = k_5(N_2H_4^*) - k_4(NH)(R^\cdot) - k_6(NH)(NH_3)$$

A ces pressions, en raison du grand nombre de collisions, on est en droit d'admettre que l'hydrazine est désexcitée $[N_2H_4^*] = 0$, et sachant que l'on n'observe qu'une disparition lente de $NH^\cdot$ selon une loi du second ordre, indépendante de $[NH_3]$ on peut en déduire que le terme $k_6(NH)(NH_3)$ est négligeable devant $k_4(NH)(R^\cdot)$.

Ce résultat est en accord avec l'idée que la réaction (6) est lente à température ambiante, et de plus interdite par la règle de conservation des spins.

b) Domaine des basses pressions (0,5 à 1 torr).

La figure 39, courbe 1, illustre le cas où NH_3 est seul présent et où N_2H_4 est soigneusement pompée entre 2 impulsions. Les courbes 2 et 3 montrent l'effet produit par la présence de N_2H_4. La quantité de N_2H_4 formée dans une impulsion à une pression de $NH_3 \simeq 1$ torr, est de l'ordre de 10^{-8} mole.l^{-1}, quantité suffisante cependant, pour que l'on observe l'effet de la présence de cette hydrazine lorsqu'on la laisse s'accumuler d'une impulsion à l'autre.

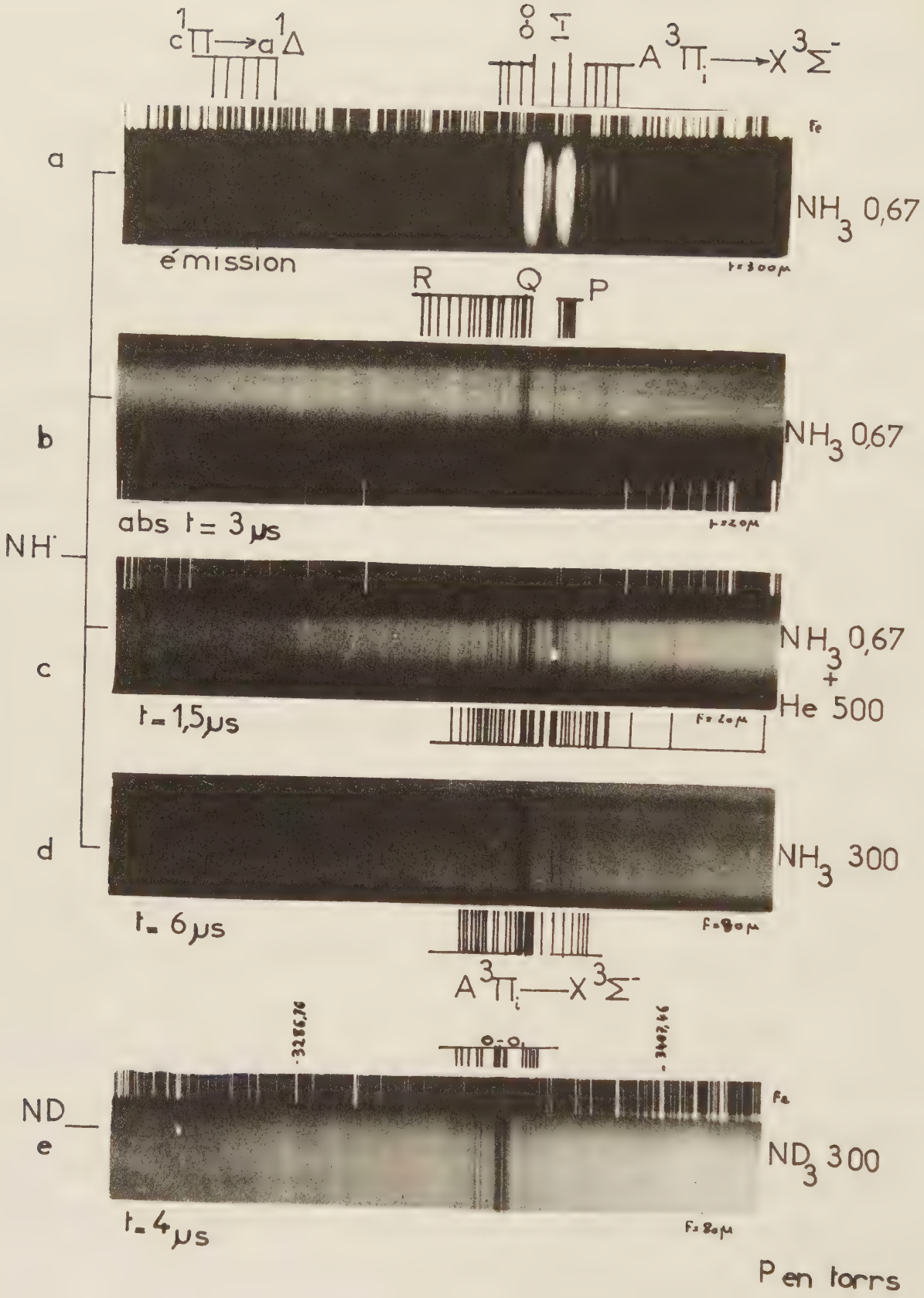
La courbe 1, figure 39, passe par un minimum à t = 20 µs. La présence de ce minimum est affectée par la concentration d'hydrazine présente au moment de l'impulsion, car N_2H_4 réagit selon les réactions 3 et 5.

La réaction 5 produit NH à partir de N_2H_4, ce qui fait disparaître la première décroissance rapide, on observe alors la courbe 2.

Les réactions (1) et (2) interviennent dans la première décroissance (t < 20 µs). Le maximum de formation de NH qui se produit vers 50 µs (fig. 39, courbe 1), dépend de $[N_2H_4]$ et provient de la compétition entre la réaction (5) et les réactions (4) et (6).

c) Basse pression partielle de NH_3 (<1 torr) diluée par He ou Ar.

L'observation de la répartition "froide" à t < 3 µs, des bandes de rotation de la branche R de $NH(A^3\Pi_i \leftarrow X^3\Sigma^-)(0\text{-}0)$, lorsque He ou Ar sont présents, donne l'idée que le comportement cinétique de NH* sera plus proche de celui observé à haute pression (NH_3=760 torrs), que de celui observé à basse pression. En effet, avec des mélanges NH_3 0,77 torr + He ou Ar 500 torrs, on a observé (fig. 38, courbes 3 et 4) une disparition lente et du second ordre. Cinématiquement cela s'explique par l'intervention de la réaction (2). L'équation


$c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$
$A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$
a
émission
NH_3 0,67
R Q P
b
abs t = 3 µs
NH_3 0,67
NH·
c
t = 1,5 µs
NH_3 0,67 + He 500
d
t = 6 µs
NH_3 300
$A^3\Pi_i \rightarrow X^3\Sigma^-$
ND
e
t = 4 µs
ND_3 300
P en torrs

- Fig. 42 -

cinétique en absence de NH^* et de N_2H_4 devient celle discutée dans le cas (a).

MANTEI et BAIR[84] observaient une réaction entre $NH(X^3\Sigma)$ et NH_3, aussi rapide que la fréquence de collision moléculaire, dans un domaine de pressions $< 0,1$ torr, ce qui est en accord avec la première décroissance de NH^* que nous observons à $\Delta t < 20$ µs. Il n'y a donc pas d'incompatibilité entre les résultats de MEABURN[48] obtenus à plusieurs centaines de torrs de NH_3, et ceux de MANTEI[84] obtenus à $P_{NH_3} < 0,1$ torr, car comme nous venons de le montrer deux sortes d'états de $NH(X^3\Sigma^-)$ sont à considérer. Ces deux états sont $NH(X^3\Sigma^-)$ chaud (nous le voyons vibrationnellement et rotationnellement excité, mais il peut aussi avoir une énergie cinétique), et $NH(X^3\Sigma^-)$ froid qui est seulement susceptible de disparaître par réaction avec des radicaux, selon un processus lent, car peu fréquent dans les courts intervalles de temps qui sont les nôtres.

Il faut toutefois remarquer que nous observons la disparition de NH à 760 torrs avec une période $\tau_{1/2} = 150$ µs de l'ordre de 10 fois plus longue que celle observée par MEABURN[48], ceci probablement grâce à une meilleure purification de NH_3 ; mais rien ne prouve que notre résultat soit une limite.

Nous regrettons de ne pas posséder un spectrographe permettant de résoudre totalement le spectre de rotation de NH, afin d'en vérifier physiquement la température rotationnelle, comme nous l'avons fait précédemment pour la température vibrationnelle de CO_2^+.

ANNEXE

EXAMEN DES LIMITES DE LA RADIOLYSE ECLAIR

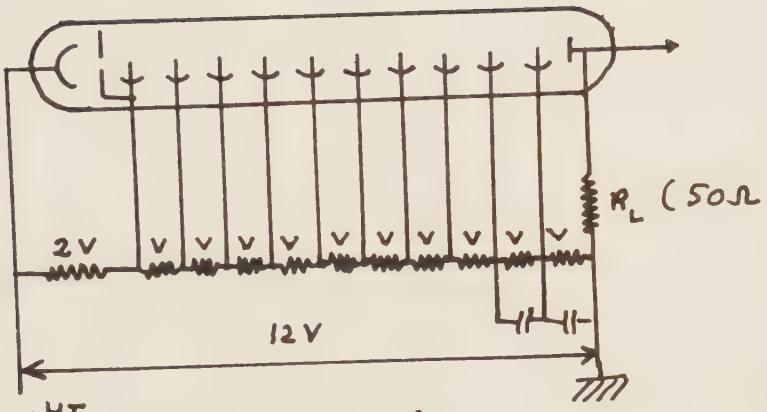
a) Déformations électroniques des signaux.

Le temps mis par un photo-électron qui quitte l'anode, pour atteindre la première dynode d'un photomultiplicateur, est différent pour un électron émis au centre ou à la périphérie de la photocathode. Ce phénomène détermine un temps de réponse minimum du photomultiplicateur, on l'appelle aussi temps de montée θ.

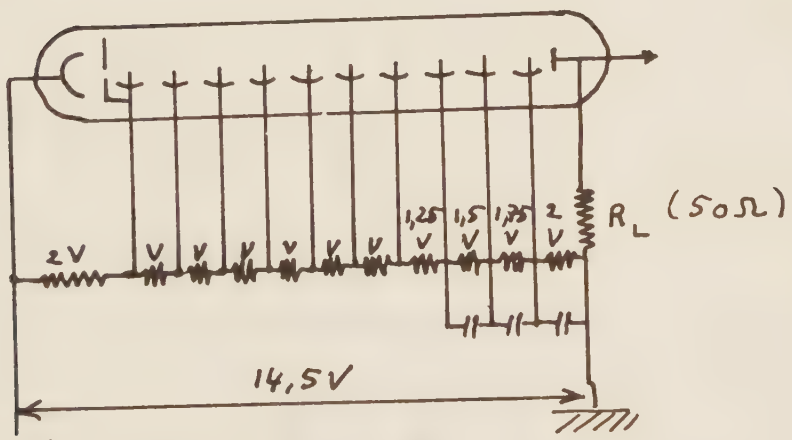
Il faut veiller à rester dans le domaine d'utilisation du tube photomultiplicateur, où il existe une relation linéaire entre le flux lumineux et le courant collecté à l'anode.

Dans le cas d'un faible courant anodique, il suffit d'avoir une tension d'accélération constante entre toutes les dynodes (répartition A des tensions), par contre, au-dessus d'une valeur donnée par le constructeur, il faudra accroître les tensions d'accélération sur les dernières dynodes (répartition B(fig. 42) .

Le tableau (3) résume les caractéristiques essentielles (gain, temps de montée, limites de linéarité, sensibilité chormatique) des tubes photomultiplicateurs que nous avons utilisés.



répartition A



répartition B

fig 42

Tableau (3)

MODELE	CONSTRUCTEUR	λ_{Max} en Å	θ, Temps de montée ns	Linéarité répartition "A"	Linéarité répartition "B"	GAIN
56 UVP	LA RADIOTECHNIQUE	3500	2	< 100 mA		$\leqslant 10^8$
53 UVP	idem	3500 Fenêtre SiO_2	10	< 30 mA	< 100 mA	$\leqslant 10^8$
XP 1010	idem	4000	10	< 30 mA	< 100 mA	$\leqslant 10^7$
I.P. 28	R.C.A.	3400 ± 500	7 à 10			$\leqslant 10^7$

Pour éviter des oscillations dans la chaîne de résistances du diviseur de tensions, on place des capacités d'amortissement en parallèle sur les derniers étages (fig. 43). On peut aussi intercaler des résistances de l'ordre de 50 à 100 Ω, en série avec les dernières dynodes, pour amortir les oscillations parasites qui suivent le signal.

b) Déformations optiques du signal d'émission. I/ auto absorption forte.

La nécessité d'avoir des cuves suffisamment longues pour capter le maximum d'électrons de l'impulsion, ne permet pas de considérer que les émissions que l'on reçoit sur le photomultiplicateur, proviennent d'un milieu optiquement mince et non auto-absorbant.

Soit deux états E_1 et E_2, tels que :

$E_1 \longrightarrow E_2 + h\nu_1$; et soit τ_1 la durée de décroissance de l'émission que l'on souhaite mesurer.

On a : $1/\tau_1 = 1/\tau_0 + k[M]$, τ_0 durée de vie radiative, et $k[M]$ influence de la désexcitation non radiative par collisions.

Si la durée de vie τ_2 de l'état inférieur E_2 est grande par rapport à τ_1, on peut avoir réabsorption de la lumière émise $h\nu_1$.

La probabilité d'absorption est proportionnelle au coefficient d'EINSTEIN A_2, et à la différence $(n_2 - n_1)$, des populations dans les deux niveaux ; n_2 et n_1 sont des fonctions du temps.

Comme on observe la lumière émise selon l'axe $\overrightarrow{Ox}$ de la cuve, à une distance x, et dans un angle solide w ; tous les photons réabsorbés et ré-émis indifféremment sur 4π, ne sont pas reçus par le détecteur.

On a donc, d'une part, l'émission $I_{em.}(t) \propto A_{(1,2)} (n_1 - n_2)$ et simultanément la réabsorption tout au long de l'axe Ox de la cuve selon la loi de BEER :

$$I_{abs.}(t) = I_{em.}(t) \exp\left\{ - \alpha.x.n_2(t) \right\}$$, où "x" est le parcours d'absorption.

La lumière observée I(t) est le bilan de l'émission et de l'absorption selon l'axe $\overrightarrow{Ox}$ à la distance x et au temps t (on considérera pour simplifier, que Ox << à 30 cm parcours qu'effectue la lumière en 10^{-9} s)

$I(t) = I_{em.}(t) - I_{abs.}(t)$, selon t et x, le bilan pourra être nul ou < 0, ce qui correspondrait alors à une réabsorption totale.

Si E_2 est par exemple l'état fondamental d'une molécule et que $n_2(t) \simeq$ constante, il n'y aura pas de déformation du signal I(t) et la décroissance sera du premier ordre selon τ_1.

Par contre, si E_2 est un état intermédiaire principalement peuplé par cascade à partir de E_1 (avec toujours $\tau_2 \gg \tau_1$), on a :

$n_2(t) = n_1(t = 0) \left[1 - \exp(-t/\tau_1) \right]$, et la décroissance de l'intensité lumineuse peut s'écrire :

$$I(t) = I_{em}(t) \left\{ 1 - \exp\left(- \alpha.x.n_1 \left(1 - \exp(-t/\tau_0) \right) \right) \right\}$$

(n_1), population maximum atteinte après l'impulsion.

Le second terme entre crochets est une fonction de t et de x qui peut prendre une importance non négligeable selon la valeur de α ; dans ce cas la décroissance observée n'est plus du premier ordre selon τ_1.

Le problème se complique si l'on considère que les concentrations n_1 et n_2 peuvent être inhomogènes selon l'axe et le diamètre de la cuve.

Nous avons eu l'occasion d'observer expérimentalement des changements de constantes de temps de décroissance pour les émissions de N_2^+ et CO_2^+, où seuls les points du début du signal décroissant, correspondent à une loi du premier ordre. Dans ces cas, la fin de l'émission fait nettement apparaître une réabsorption du signal, au fur et à mesure que la concentration d'espèces dans l'état inférieur augmente.

- Auto-absorption faible.

Si l'auto-absorption est faible et si l'on imagine que la couche optiquement transparente est grande, et peut atteindre plusieurs parcours optiques de la cuve à réflexions multiples, il intervient alors une autre limite due à la vitesse de la lumière (3.10^{10} cm/s).

En effet le parcours optique dans la cuve peut être réglé jusqu'à 20 mètres soit 66.10^{-9} s, ce qui fait perdre une grande partie de l'intérêt de travailler avec des techniques impulsionnelles à la nanoseconde.

Heureusement, il est facile de vérifier en faisant varier les parcours optiques dans la cuve, qu'il n'y a pas de déformation du signal, ce qui a toujours été le cas dans nos expériences. Si l'on considère qu'une transition optiquement permise en émission ($\tau_o < 10^{-7}$s) l'est aussi en absorption, on est placé dans des conditions où seule une couche mince de gaz, à proximité du hublot, est responsable du signal d'émission reçu par le détecteur.

L'ensemble de l'appareillage peut faire intervenir simultanément, toutes les causes de déformation des signaux, c'est pourquoi il est prudent de vérifier la bande passante de l'ensemble, par

des expériences dans lesquelles les durées de vies radiatives sont connues.

Dans le cas général, on peut avoir à faire à plusieurs niveaux se peuplant en cascades, comme nous en avons discuté à propos des mesures des durées de vies radiatives (Chap. B, § III).

CONCLUSION

La photolyse éclair et la radiolyse éclair sont des méthodes qui ont de nombreuses fois montré leur efficacité dans l'étude des réactions des molécules, ions et radicaux, depuis les premiers travaux de PORTER[1], de McCARTHY[2] de HART[3] et de DORFMAN[4].

Nous avons montré la supériorité de la radiolyse éclair qui permet d'atteindre une résolution temporelle plus élevée (10^{-9}s), mais la technique évolue vite et la photolyse éclair est redevenue compétitive et permet d'atteindre des phénomènes aussi courts que 10^{-12}s comme RENTZEPIS[95] l'a montré en 1971. De son côté la radiolyse éclair en phase condensée permet d'observer des phénomènes dont la durée est de 10^{-11}s, dans des conditions, il est vrai assez onéreuses et très délicates[96].

La R.E., nous a permis d'observer de mesurer des durées de vie radiative dont les valeurs sont résumées dans le tableau (4).

L'observation cinétique des ions N_2^+, CO_2^+ et N_2O^+ en absorption a montré que la R.E. pouvait constituer un outil complémentaire à la spectrométrie de masse. L'étude des ions en absorption par R.E., permet d'observer le comportement cinétique des ions à haute pression, PERNER[97] s'est servi de cette méthode pour étudier les réactions ion-molécule de N_2^+ à pression atmosphérique dans

ESPÈCE	TRANSITION	LONGUEUR D'ONDE (nm)	DURÉE DE VIE RAD. (ns)	FORCE D'OSCILLATEUR
$CH^{\cdot}$	$A^2\Delta - X^2\Pi$	431,5	800 ± 100 (x) (1) 830 ± 80 (o) (1)	$5,7 \cdot 10^{-3}$
$CH^{\cdot}$	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	388,9	550 ± 50 (o)	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$CH^{\cdot}$	$C^2\Sigma - X^2\Pi$	314,5	54 ± 5 (o)	$9,2 \cdot 10^{-3}$
CO	$C^1\Sigma^+ - A^1\Pi$	438,0	50 ± 10 (*)	$1,9 \cdot 10^{-2}$
CO_2^+	$^2\Pi_u - X^2\Pi_g$	434,0	147 ± 10 (x) (o)	$2,78 \cdot 10^{-2}$
CO_2^+	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Pi_g$	289,6	135 ± 10 (*)	$3,6 \cdot 10^{-3}$
N_2	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	580,4	5700 ± 300 (o)	$2,0 \cdot 10^{-3}$
N_2	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	337,0	60 ± 10 (o)	$2,76 \cdot 10^{-2}$
$NH^{\cdot}$	$c^1\Pi - a^1\Delta$	324,0	500 ± 100 (o)	$1,9 \cdot 10^{-3}$
$NH^{\cdot}$	$A^3\Pi - X^3\Sigma$	336,0	500 ± 60 (o)	$1,0 \cdot 10^{-2}$

(x) impulsion 30ns
(o) " " 3 ns

(1) br. Q

tableau: 4

des conditions où la spectrométrie de masse est normalement impraticable.

Au cours du § V nous avons montré que nous pouvions mesurer la température vibrationnelle de CO_2^+, nous avons récemment[100] effectué des mesures de décroissance de la température rotationnelle de $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ sur les niveaux K" = 1 à 10 de la branche R, il semble donc que la R.E. puisse constituer à l'avenir un moyen d'étude des relaxations vibrationnelles et rotationnelles, et des transferts d'énergie entre ces différents modes d'excitation.

Le paragraphe IV, chapitre B, montre que l'on peut étudier les désexcitations électroniques non radiatives comme nous l'avons fait pour O_2^{+*} ; par contre cette partie du travail montre que l'identification de l'espèce excitée de l'hélium responsable du transfert d'énergie à O_2 est vague et imprécise, car de nombreux états excités de l'hélium sont créés par le spectre de dégradation d'énergie des électrons. On remarque dans ce cas l'infériorité de la radiolyse par rapport à la photolyse éclair où les gaz rares peuvent être utilisés comme photosensibilisateurs avec une grande sélectivité de l'énergie, ou comme simples désexcitants.

Que ce soit à partir de O_2 recevant son énergie des divers états excités de l'hélium ou dans d'autres cas similaires ($Ar, {}^*Ne^* \rightarrow N_2, CO_2, NH_3$), on serait tenté de se servir des émissions des radicaux ou espèces excitées formées pour identifier les états excités des gaz rares responsables du transfert d'énergie ; mais il faudrait avant tout bien connaître le spectre d'énergie et l'évolution cinétique de la concentration des électrons. Les techniques nouvelles de mesure des concentrations électroniques, telles que par exemple l'interféromètrie micro-onde, sont en général trop lentes

pour être utilisées en R.E., cependant SAUER[98] a pu observer par cette méthode la fin des décroissances des concentrations électroniques au-delà de 10^{-6} s, et l'effet des capteurs d'électrons tels que SF_6 ou CCl_4.

La figure (1) de notre introduction montrait les phénomènes que l'on pouvait espérer observer pour différentes valeurs de la résolution temporelle ; il y a malheureusement une limite en phase gazeuse, car alors que les générateurs d'impulsions permettent d'atteindre 10^{-12} s, le parcours effectué par la lumière pendant ce temps n'est que de 0,3 mm. Un tel parcours d'absorption est trop faible compte-tenu des coefficients d'absorption des espèces en phase gazeuse, et la résolution temporelle n'est plus imposée par le phénomène d'excitation mais par le parcours optique nécessaire à la détection.

Les méthodes d'holographie par des lasers travaillant en impulsion, seront peut être le moyen de retrouver une résolution spatiale et temporelle permettant de travailler en phase gazeuse comme cela a été fait en 1971 pour la R.E. en phase liquide[99].

La commercialisation des lasers à modes bloqués donnera à la photolyse éclair un regain d'intérêt dans les années à venir, tandis que le lourd investissement des accélérateurs linéaires donnant des impulsions d'électrons de 10^{-11} s constituera un handicap pour l'évolution de la radiolyse éclair.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. PORTER, flash photolysis in A. WEISSBERGER, ed. Techn. of organic Chemistry, vol. III, part. II, 2ème éd. Int. Sc, Publish. N.Y. 1963.

(2) R.L. Mc CARTHY, A. MACLACHLAN, Trans. Far. Soc., (1960), 56, 1187.

(3) E.J. HART, J.W. BOAG, J. Am. Chem. Soc., (1962), 84, 4090.

(4) L.M. DORFMAN, I.A. TAUB, J. Am. Chem. Soc., (1963), 85, 2370.

(5) R.L. PLATZMAN, Mechanisms in Radiobiology, chap. II, Acad. Press. (1961)

(6) J.T. D'ALESSIO, A. PANTALEONE, J. ZAMPACH, Phot. Chem. and Phot. biology (1968), 7, 583.

(7) R. BONNEAU, J. JOUSSOT-DUBIEN, J. FAURE, R. BENSASSON, 20ème réunion Soc. Chimie Physique Paris 1969.

(8) G.M. MEABURN, D. PERNER, J. LECALVE, M. BOURENE, J. Phys. Chem. (1968), 72, 3920.

(9) M. CLERC, F. BARAT, J. Chem. Phys. (1967), 46, 107.

(10) M. CLERC, F. BARAT, J. Chim. Phys. (1966), 63, 1525.

(11) M. CLERC, A. REIFFSTECK, J. Chem. Phys. (1968), 48, 2799.

(12) J.U. WHITE, J. Opt. Soc. Amer., (1942), 32, 285.

(13) M. CLERC, Rev. Sc. Inst., (1965), 36, 1160.

(14) M. CLERC, A. REIFFSTECK, R. LESIGNE, J. Chem. Phys. (1969), 50, 3721.

(15) M. CLERC, F. BARAT, J. Chim. Phys., (1968), 65, 832.

(16) F. KAUFMAN, J.A. KELSO, J. Chem. Phys., (1967), 46, 4541.

(17) W. Mc GRATH, R.G.W. NORRISH, Pro. Roy. Soc., (1957), A242, 265.

(18) H. YAMASAKI, R.J. CVETANOVIC, J. Chem. Phys., (1964), 40, 582.

(19) H. YAMASAKI, R.J. CVETANOVIC, J. Chem. Phys., (1964), 41, 3703.

(20) R.J. CVETANOVIC, J. Chem. Phys., (1965), 43, 1850.

(21) A. JABLONSKI, Z. Physik, (1931), 70, 723.

(22) J.L. MASSE, M. MASSE-BARLOCHER, J. Chim. Phys., (1967), 64, 417.

(23) R.S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys., (1932), 4, 1.

(24) L. LANDAU, E. LIFCHITZ, Mecanique Quantique, ed. MIR, MOSCOU (1966)

(25) C. ZENER, Pro. Roy. Soc., (1932), A137, 696.

(26) D. KATAKIS, H. TAUBE, J. Chem. Phys., (1962), 36, 416.

(27) P. WARNECK, J. Chem. Phys., (1964), 41, 3435.

(28) R.A. YOUNG, A.Y. UNG, J. Chem. Phys., (1966), 44, 3038.

(29) T.G. SLANGER, J. Chem. Phys., (1966), 45, 4127.

(30) M. ARVIS, J. Chim. Phys., (1969), 66, 517.

(31) N.G. MOLL, D.R. CLUTTER, W.E. THOMPSON, J. Chem. Phys., (1966), 45, 4469.

(32) A.N. WRIGHT, C.A. WINKLER, Active Nitrogen, Acad. Press. N.Y. (1968)

(33) G. HERZBERG, Commentari Pontifica. Acad. Sci. (1968), 11, 1.

(34) G.V. MARR, Plasma Spectroscopy. Elsevier publish. (1968), p. 240

(35) B. BROCKLEHURST, Nature, (1958), 182, 1366.

(36) M. HORANI, S. LEACH, C.R. Acad. Sc. (1959), 248, 2196.

(37) M. HORANI, S. LEACH, J. ROSTAS, J. Chim. Phys., (1966), 7-8, 1015.

(38) J. LE CALVÉ, M. BOURÈNE, M. SCHMIDT, M. CLERC, J. Phys., (1969), 30, 807.

(39) J. DESESQUELLES, M. DUFAY, M.C. POULIZAC, Phys. Letters, (1968), 27A, 96.

(40) H. ANTON, Ann. der Phys., (1966), 7, 178.

(41) J.E. HESSER, K. DRESSLER, J. Chem. Phys., (1966), 45, 3149.

(42) R.W.B. PEARSE, A.G. GAYDON, "The identification of molecular spectra", Chapman & Hall, London (1963).

(43) E.F. FINK, KH. WELGE, J. Chem. Phys., (1967), 46, 4315.

(44) R.G. BENNETT, F.W. DALBY, J. Chem. Phys., (1960), 32, 1716.

(45) M. CLERC, M. BOURÈNE, J. LE CALVÉ, B. LESIGNE, 20ème réunion de la Société de Chimie Physique, Paris 1969.
Journal de Chimie Physique n° spécial 1970.

(46) Expériences de radiolyse éclair de NH_3 fâites avec la collaboration de MMmes J. HAGEGE et J. BELLONI, dans le cadre de la RCP n° 217.

M. CLERC, M. SCHMIDT, J. HAGEGE-TEMMAN, J. BELONNI, J. Phys. Chem., (1971), 75, 2908.

(47) G. MEABURN et D. PERNER, résultats non publiés obtenus au DPC/SEP Saclay.

(48) G. MEABURN, S. GORDON, J. Phys. Chem., (1968), 72, 1592.

(49) J.H. CALLOMON, Pro. Roy. Soc., (1958) A, 244, 220.

(50) I.E. DAYTON, F.W. DALBY, R.G. BENNETT, J. Chem. Phys., (1960), 33, 179.

(51) A. BAYLE, Rev. Opt. (1962), 11, 585.

(52) M. JEUNEHOMME, J. Chem. Phys., (1966), 44, 4253.

(53) M. CHER, Symposium on Laboratory Measurements of Aeronomic Interest 1968, Toronto. Discussion après communication de R.A. YOUNG, preprints p. 249.

(54) F.R. GILMORE, J. Quant. Spectr. Radia. Transfer, (1965), 5, 369.

(55) F.C. FEHSENFELD, A.L. SCHMELTEKOPF, P.D. GOLDAN, H.I. SCHIFF et E.E. FERGUSON, J. Chem. Phys., (1966), 44, 4087.

(56) W.P. SHOLETTE et E.E. MUSCHLITZ, J. Chem. Phys., (1962), 36, 3368.

(57) A.V. PHELPS, Phys. Rev., (1955), 99, 1307.

(58) C.B. COLLINS et W.W. ROBERTSON. VIème Conf. Int. sur les Phén. d'ionis. dans les gaz (1963), Paris.

(59) C.B. COLLINS et W.W. ROBERTSON, J. Chem. Phys. (1964), 40, 701.

(60) C.B. COLLINS et W.W. ROBERTSON, J. Chem. Phys.,(1964), 40, 2202.

(61) C.B. COLLINS et W.W. ROBERTSON, J. Chem. Phys., (1964),40, 2208.

(62) C.B. COLLINS et W.W. ROBERTSON, Spectrochim. Acta, (1963), 19, 747.

(63) W.R. HENDERSON, F.A. MATSEN et W.W. ROBERTSON, J. Chem. Phys. (1965), 43, 1290.

(64) J.S. DAHLER, J.L. FRANKLIN, M.S.B. MUNSON et F.H. FIELD, J. Chem. Phys., (1962), 36, 3332.

(65) J.A. HORNBECK et J.P. MOLNAR, Phys. Rev., (1951), 84, 621.

(66) R.S. MULLIKEN, Phys. Rev., (1964), 136, 962.

(67) M.L. GINTER, J. Chem. Phys., (1965), 42, 561.

(68) M.P. TETER, F.E. NILES et W.W. ROBERTSON, J. Chem. Phys. (1966). 44, 3018.

(69) P. LABORIE, J.M. ROCARD et J.A. REES, Sections efficaces électroniques coefficients macroscopiques I, (1968), Dunod Paris.

(70) D. SMITH et M.J. COPSEY, J. Phys. B (1968), Ser. 2, 1, 650.

(71) I. SANTAR et J. BEDNAR Coll. Czechoslov. Chem. Comm., (1969), 34, 1.

(72) M.P. TETER et W.W. ROBERTSON, J. Chem.Phys., (1966), 45, 661.

(73) A.V. PHELPS et J.P. MOLNAR, Phys. Rev., (1953), 89, 1202.

(74) C.S. WELLER, A. BIONDI, Phys. Rev. Letters, (1967), 19, 59.

(75) M. SHIMIZU, Icarus, (1969), 10, 11.

(76) J.B. HASTED, "Physics of atomic collisions", Butterworths London, (1964).

(77) T.F. O'MALLEY, Sixth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic collisions (1969).

(78) M. HORANI, Expérience effectuée dans le laboratoire de M. les HERZBERG et RAMSAY à Ottawa, non encore publié. P_2

(79) R.W.D. PEARSE, Pro. Roy. Soc., 1934, 143, 112.

(80) R.G. BENNETT, F.W. DALBY, J. Chem. Phys., (1960), 32, 1716.

(81) C. DEVILLERS, Rapport CEA, R. 2462 (1964).

(82) M.C. POULIZAC, M. DUFAY, Astrophys. Letters, (1967), 1, 17.

(83) S. MROZOWSKI, Phys. Rev., (1941), 60, 730.
" " (1942), 62, 270.

(84) K.A. MANTEI, E.J. BAIR, J. Chem. Phys., 1968, 49, 3248.

(85) J.M. EDER, DENKSCHR WIEN AKAD, 1893, 60, 1.

(86) G. FUKE, Z. Physik,(1935), 96, 787.
(1936), 101, 104.

(87) R.N. DIXON, Can. J. Phys., (1959), 37, 1171.

(88) R.W.B. PEARSE, Proc. Roy. Soc., London, (1934), 143, 112.

(89) G. HERZBERG, Molecular spectra and molecular structure, Diatomic molecules, D. Van Nostrand Cy, Princeton New Jersey.

(90) R.G. BENNETT, F.W. DALBY, J. Chem. Phys.,(1960), 32, 1716.

(91) VON E. FINK, K.H. WELGE, Z. Naturforsch, 1964, 19a, 1193.

(92) A.W. BOYD, D.A. ARMSTRONG, C. WILLIS, O.A. MILLER, Rad. Research, (1969), 40, 255.

(93) H.E. GUNNING, O.P. STRAUSZ, Adv.Photochem, (1966), 4, 143.

(94) D.F. RING, B.S. RABINOVITCH, S. Am. Chem. Soc., (1966), 88, 4285.

(95) P.M. RENTZEPIS, C.J. MITSCHELE, Anal. Chem., (1970), 42, 21A.

(96) M.S. BRONSKILL, W.B. TAYLOR, R.K. WOLFF, J.W. HUNT, Rev. Scient. Inst., (1970), 41, 333.

(97) J.W. DREYER, D. PERNER, E.P. ROTH, Ber. Buns.Phys. Chem., (1971), 5, 421.

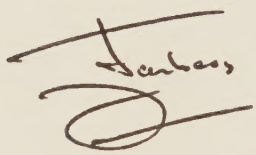
(98) M.C. SAUER, W.A. MULAC, J. Chem. Phys., (1971), 55, 1982.

(99) E.K. HUSSMANN, W.L. McLAUGHLIN, Rad. Research, (1971), 47, 1.

(100) M. CLERC, M. SCHMIDT, Disc. Far. Soc. 1972.

Manuscrit reçu le 6 juin 1972

Vu et approuvé

ORSAY, le 19 mai 1972

Le Vice-Président du Centre d'Orsay